JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **404.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1914.

Inhaltsanzeige des 404. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich:
Pfeiffer, P., Zur Konstitution der Chinhydrone 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock:
I. Michaelis, A., und Paul Langenkamp, Über ein Selenopyrazolon und über das Selenopyramidon . . . 21
II. Michaelis, A., und Ernst Duntze, Über das Pseudo- und Bis-selenopyrin 36

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig:
Stobbe, Hans, Die Farbe des Dianisalacetons und des Dibenzalacetons 46

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:
Fries, K., Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin. [Zweite Mitteilung] . . . 50
VI. Fries, K., und H. Lindemann, Untersuchungen in der Reihe des Cumarins 53
VII. Fries, K., und E. Roth, Untersuchungen in der Reihe des Indazols 81

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg und der technischen Hochschule in Karlsruhe:
Curtius, Theodor, und Hartwig Franzen, Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. [Zweite Mitteilung.] Über die flüchtigen Bestandteile der Hainbuchenblätter 93

Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Breslau:

I. Biltz, Heinrich, und Karl Strufe, 1,3-Dimethylharnsäureglykol 131

II. Dieselben, Abbau des Theophyllins 137

III. Dieselben, 7-Acyltheophylline und ihr Abbau . . 170

IV. Biltz, Heinrich, Benzenyluramil und Methylbenzenyluramil. (Bearbeitet von Hrn. Dr. Karl Strufe und Hrn. Dr. Josef Kartte.) 180

V. Derselbe, Die Salzbildung der Barbitursäure und ihrer Derivate 186

VI. Derselbe, Uramilcarbonsäureester und 1-Methyluramilcarbonsäureester. (Nach Versuchen von Hrn. Dr. Josef Kartte und Hrn. Dr. K. Strufe.) 199

Biltz, Heinrich, und Kurt Reinkober, Trichlomercuriacetaldehyd. (Mitgeteilt von Heinrich Biltz.) 219

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem:

Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll.

XXIV. Willstätter, Richard, und Harold J. Page, Über die Pigmente der Braunalgen 237

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Berlin:

Liebermann, Hans, Über Ester der Succinylobernsteinsäure und ihre Reaktionen gegen Ammoniak und primäre Amine 272

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.

Wedekind, E., und K. Bandau, Stereoisomerie von Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. [48. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.] 322

Berichtigungen 333

Sachregister 335

Formelregister 346

Autorenregister 377

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

404. Band.

Zur Konstitution der Chinhydrone:

von *P. Pfeiffer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 14. Februar 1914.)

Seitdem man weiß, daß sich Chinon und Hydrochinon zu dem tieffarbigen Chinhydron miteinander vereinigen, ist die Frage nach der Konstitution dieser und verwandter Verbindungen der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Naturgemäß versuchte man zunächst, das vorliegende Problem auf dem Boden der reinen Valenzlehre zu lösen. So nahmen Jackson und Oenslager[1]) an, daß die Chinhydrone zur Klasse der hemiacetalartigen Verbindungen gehören, während Posner[2]) die Ansicht vertrat, daß diese Körper durch Absättigung der Äthylenlücken der chinoiden Komponente entstehen, also Derivate eines Dioxydiketocyclohexans sind.

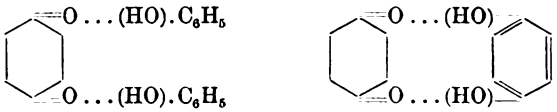
Diese Anschauungen befriedigten aber wenig, zumal sie die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten und vor allem ihre tiefe Farbe nicht erklärten. So ist man denn in neuerer Zeit, vor allem dank der Arbeiten von Urban[3]), Willstätter[4]) u. Piccard[4]), Kurt Meyer[5]) und Schlenk[6]) mehr und

[1]) Am. Chem. Journ. **18**, 1 (1896).
[2]) Diese Annalen **336**, 85 (1904).
[3]) Monatsh. **28**, 299 (1907).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1458 (1908).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 157 (1910).
[6]) Diese Annalen **368**, 27 (1909).

Digitized by Google

mehr zu der Ansicht gekommen, daß wir es hier mit typischen Molekülverbindungen zu tun haben.[1])

Von den für die Chinhydrone bisher vorgeschlagenen Nebenvalenzformeln haben wohl am meisten Anklang die Formeln von Willstätter und Piccard gefunden. Diese Forscher nehmen an, daß in den Chinhydronen die Hydroxylgruppen der benzoiden Kompomente koordinativ an die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente gebunden sind, entsprechend folgenden Symbolen für „Phenochinon“ und „Chinhydron“:



Diese Formeln erklären recht gut die leichte Aufspaltbarkeit und die tiefe Farbe der Chinhydrone; daß sie trotzdem zu ändern sind, zeigen die Tatsachen und Betrachtungen der vorliegenden Arbeit. Die neuen Formeln, die ich vorschlagen möchte, bieten vor allem den Vorteil, die engen Beziehungen der Chinhydrone zu den Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminadditionen der Nitrokörper und den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone auf einfache Weise zu erklären, so daß es jetzt möglich ist, drei große Gruppen organischer Molekülverbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten.

Die Willstätter-Piccardschen Formeln erlauben zwei spezielle Auflösungen, indem die Verknüpfung der chinoiden und benzoiden Komponente entweder durch den Hydroxylwasserstoff oder den Hydroxylsauerstoff bedingt sein kann. Gelingt es nun, ebenso wie Phenole auch Phenoläther mit Chinonen zu chinhydronartigen Komplexen zu verbinden, so ist die erstere der beiden Auffassungen als unwahrscheinlich erwiesen; denn wir kennen bisher

[1]) Siehe auch Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1843 (1913); Haakh, Journ. prakt. Chem. **82**, 548 (1911); über die Auffassung der Chinhydrone als Oxoniumsalze siehe M. M. Richter, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3603 (1910); **46**, 3434 (1913).

Digitized by Google

keine Tatsachen, die darauf hinweisen, daß die Alkylgruppen ähnlich den Hydroxylwasserstoffatomen Nebenvalenzen absättigen können.

Vorversuche in dieser Richtung sind von Schlenk[1]) angestellt worden. Schlenk hat gefunden, daß Hydrochinondimethyläther mit Chinon eine braunrote, mit Chloranil (Tetrachlorchinon) eine violettblaue Schmelze gibt. Die in den Schmelzen sicher vorhandenen Molekülverbindungen ließen sich aber nicht im festen Zustand isolieren. Ebensowenig gelang es mir selbst, aus der Lösung von Chloranil in Anisol, die schön rotorangefarben ist, ein festes Chinhydron zu erhalten. Von der Voraussetzung ausgehend, daß eine Stärkung des ungesättigten Charakters des Phenoläthers seine Haftintensität zum chinoiden Komplex erhöhen sollte, wurde nun das p,p'-Dimethoxystilben auf sein Verhalten gegen Chloranil geprüft. Es zeigte sich, daß das Gemisch der beiden Komponenten eine tiefblaue Schmelze gibt, die aber beim Abkühlen zu einer hellgelben Masse erstarrt, indem auch hier die gesuchte Molekülverbindung nur im Schmelzfluß beständig ist. Ein positives Resultat wurde schließlich erhalten, als Chloranil und p,p'-Diäthoxydinaphthostilben miteinander zur Reaktion gebracht wurden; ihre tiefgrüne Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer festen grünen Masse, die ihre Farbe auch nach Stunden nicht verliert. Läßt man nun die heiße, schön grün gefärbte Benzollösung von Chloranil und Diäthoxydinaphthostilben langsam erkalten, so scheiden sich schwarze, kompakte Krystalle aus, die einen prachtvollen blauen Oberflächenglanz besitzen: sie enthalten auf 1 Molekül Chloranil 2 Moleküle Stilbenkörper, entsprechen also der normalen Formel:

$$C_6Cl_4O_2, 2\begin{matrix} CH.C_{10}H_6.OC_2H_5 \\ \| \\ CH.C_{10}H_6.OC_2H_5 \end{matrix}.$$

In heißem Benzol lösen sie sich mit grüner Farbe,

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

in heißem Eisessig fast farblos; aus der heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten die fast farblosen Nadeln des Diäthoxydinaphthostilbens ab, so daß das neue Chinhydron, ebenso wie die längst bekannten, wieder leicht in seine Komponenten zerfällt.

Diesem Chloranilkörper entspricht in Eigenschaften und Darstellung vollständig der Bromanilkörper:

$$C_6Br_4O_2, 2\,\begin{matrix} CH.C_{10}H_6.OC_2H_5 \\ \| \\ CH.C_{10}H_6.OC_2H_5 \end{matrix};$$

auch er bildet schwarze, stark glänzende Krystalle, die sich in heißem Benzol mit schön grüner Farbe lösen und durch Eisessig wieder vollständig in ihre Komponenten zerlegt werden.

Außer diesen blauschwarzen Chinhydronen geben Diäthoxydinaphthostilben und Chloranil bzw. Bromanil, wie schon die grüne Farbe ihrer Lösungen und Schmelzen zeigt, noch grüne Verbindungen miteinander; sie konnten aber bisher nicht in reinem Zustand isoliert werden. Immerhin gelang es, mit Chloranil ein Gemisch kompakter schwarzer Krystalle und tiefgrüner Nädelchen zu erhalten, dessen Analyse zeigte, daß das grüne Chinhydron einen geringeren Stilbengehalt als das schwarze besitzt; das Molekularverhältnis der Komponenten ist hier wohl 1 : 1.

Nachdem so die Existenz chinhydronartiger Vereinigungen von Chinonen und Phenoläthern definitiv nachgewiesen und es damit unwahrscheinlich geworden ist, daß in den Chinhydronen der Phenole der Hydroxylwasserstoff an der Bindung der Komponenten beteiligt ist, bleibt im Sinne der Willstätter-Piccardschen Formulierung nur noch die Annahme einer Verknüpfung der Komponenten durch den Sauerstoff der Hydroxylgruppen übrig.

Daß aber auch diese Auffassung nicht richtig sein kann, ergibt sich auf Grund der Tatsache, daß außer Phenolen und Phenoläthern auch aromatische Kohlen-

Digitized by Google

wasserstoffe mit Chinonen typische chinhydronartige Verbindungen geben.

Wichtige Vorversuche über das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe gegen Chinone sind vor einiger Zeit von Haakh[1]) publiziert worden.[2]) Wie Haakh gefunden hat, geben eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chinonen mehr oder weniger tieffarbige Schmelzen, aus denen sich aber keine einheitlichen Additionsprodukte isolieren ließen. Haakh schreibt daher an einer Stelle:[3]) „Die Chinhydrone, welche Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bildet, haben sich bisher auch dann nicht als einheitliche Körper fassen lassen, wenn sie, wie beim Chloranil und Acenaphthen, bei gewöhnlicher Temperatur noch beständig sind. Es scheint sich um (feste) Lösungen zu handeln."

Meine eigenen Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt: Die Lösungen von Chinon in geschmolzenem Stilben, Fluoren, Naphthalin und Anthracen sind schön orangegelb gefärbt; Phenanthren gibt eine tieforangefarbene Schmelze; kühlt man sie ab, so erstarrt sie zu einer gelben, krystallinischen Masse von der Farbe des freien Chinons.

Besondes schöne Farbenerscheinungen treten mit Chloranil auf. Geschmolzenes Naphthalin löst dieses Chinon mit orangeroter, geschmolzenes Stilben mit tiefroter Farbe; beim Erstarren der Schmelzen verschwinden die Färbungen in beiden Fällen wieder. Mit Anthracen entsteht sogar eine blaue Schmelze, die beim Erkalten eine schwach grünstichige gelbe Masse gibt.

In einer Reihe von Fällen lassen sich derartige Farbenreaktionen auch in Lösungen erhalten. So sei hier erwähnt, daß ein Gemisch von Chloranil und Naph-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4595 (1909).

[2]) Auf diese Arbeit bin ich, nach Beendigung der eigenen Untersuchung, von Hrn. Prof. Staudinger aufmerksam gemacht worden, sie war mir leider vollständig entgangen.

[3]) Journ. prakt. Chem. **82**, 548 (1911).

Digitized by Google

thalin eine schön orangefarbene Chloroformlösung gibt; beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein hellgelbes Krystallgemisch der Komponenten.

Daß es sich in all diesen Fällen nicht um Zersetzungsvorgänge, sondern um die Bildung farbiger Molekülverbindungen handelt, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Farben beim Erkalten der Schmelzen oder beim Verdunsten der Lösungsmittel wieder vollständig verschwinden, unter Zerfall der Verbindungen in ihre Komponenten. Um aber die Kohlenwasserstoffadditionen für eine Theorie der Chinhydrone verwerten zn können, war es unbedingt erforderlich, solche in krystallisierter Form zu isolieren. Das ist schließlich auf recht einfachem Wege gelungen.

Beim Vergleich der Lösungen von Chloranil in Benzol, Toluol, p-Xylol und Mesitylen (0,01 g Chloranil auf 2 ccm Kohlenwasserstoff) zeigte es sich, daß die Farbe der Benzol- und Toluollösuug gelb, die der Xylollösung orangegelb, die der Mesitylenlösung sogar schön orangefarben ist. Als nun Chloranil unter schwachem Erwärmen in Durol, dem nächst höheren Homologen der Reihe, gelöst wurde, entstand eine tieforangerote Schmelze, die sich beim Erkalten nicht entfärbte, vielmehr zu einer orangeroten Masse erstarrte.

In prächtig krystallisierter Form, in durchsichtigen, leuchtend roten Blättchen bzw. Täfelchen wurde das Durol-Chinhydron beim Erkalten der heißen Eisessiglösung der Komponenten erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_6Cl_4O_2, 2C_6H_2(CH_3)_4,$$

so daß ein vollständiges Analogon des ja ebenfalls rot gefärbten Phenochinons $C_6H_4O_2, 2C_6H_5.OH$ vorliegt.

Überraschend war die Tatsache, daß sich das neue Chinhydron als recht stabil gegen Lösungsmittel erwies; während sich das Phenol-Chinhydron in heißem Eisessig nur orangestichig gelb löst, gibt das Durol-Chinhydron bei gleicher Konzentration eine tieforangerote Lösung,

Digitized by Google

ein Zeichen, daß Durol und Chloranil auch in Lösung weitgehend miteinander verbunden sind. An freier Luft verwittert die neue Verbindung allmählich unter Durolabgabe zu gelbem Chloranil.

Dieser Chloranilverbindung des Durols schließt sich eine schön krystallisierte Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Bromanil an. Sie bildet rote Nadeln mit gelbem Oberflächenglanz, die auf 1 Mol. Bromanil nur 1 Mol. Durol enthalten, entsprechend der Zusammensetzung des gewöhnlichen Chinhydrons:

$$C_6Br_4O_2, C_6H_2(CH_3)_4, \qquad C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2.$$

In ihren chemischen Eigenschaften sind die beiden Durolkörper zum Verwechseln ähnlich.

Hiermit ist die Existenz chinhydronartiger Vereinigungen von Chinonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen definitiv bewiesen. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß diese Kohlenwasserstoffverbindungen, ebenso wie die weiter oben beschriebenen Phenoläther-verbindungen, den alten Chinhydronen der Phenol- und Aminreihe in Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig entsprechen, so kommt man zu dem Schluß, daß alle diese Körper einem und demselben Konstitutionstypus angehören, so daß also bei den Chinhydronen im engeren Sinne weder Hydroxyl- noch Aminogruppe für die Bindung der Komponenten in Betracht kommen kann.

Die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone sind demnach die Grundkörper, die Chromogene, von denen sich die Phenol- und Aminchinhydrone durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Hydroxyl- bzw. Aminogruppen ableiten. Durch ihre auxochrome Natur bedingen diese Gruppen eine Vertiefung der Farbe[1]), außerdem beeinflussen sie mehr oder weniger stark die Bindefestigkeit zwischen benzoider und chinoider Komponente.[2])

[1]) Beispiel für die auxochrome Wirkung der Methoxylgruppe: Die Schmelze von Chloranil + Stilben ist rot, die von Chloranil + p.p'-Dimethoxystilben aber blau gefärbt.

[2]) Beide Erscheinungen hängen zusammen.

Digitized by Google

Im speziellen läßt sich über die Art und Weise, wie die Komponenten in den Chinhydronen miteinander verknüpft sind, folgendes aussagen:

Im chinoiden Bestandteil sind jedenfalls die Carbonylsauerstoffatome als Bindungsstellen anzusehen; denn die Untersuchungen der letzten Jahre über die Halochromieerscheinungen haben gezeigt, daß die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen typisch ungesättigten Charakter besitzen (Addition von Metallsalzen und Säuren).[1])

Die Nebenvalenzen der benzoiden Reste könnten von aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen oder aber von ungesättigten Kohlenstoffatomen ausgehen. Daß die erstere Auffassung unrichtig ist, geht daraus hervor, daß Hexamethylbenzol, in welchem überhaupt kein aromatisch gebundenes Wasserstoffatom vorhanden ist, mit Chloranil ein rotbraunes, gut krystallisiertes Chinhydron der Formel $C_6Cl_4O_2, C_6(CH_3)_6$ gibt. Es kommt also nur noch die zweite Annahme in Betracht, welche durch die Tatsache gestützt wird, daß sich Chloranil in 2,3-Dimethylbutadien-(1,3),

$$H_2C{=}C(H_3C){-}C(CH_3){=}CH_2 ,$$

einem typisch ungesättigten Kohlenwasserstoff der Fettreihe, mit oranger Farbe löst, indem auch hier eine chinhydronartige Verbindung entsteht.[2])

Wir erhalten so das Resultat, daß in den Chinhydronen die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Berücksichtigt man nun, daß bei fast sämtlichen Chinhydronen, inklusive denen der Phenoläther und Kohlenwasserstoffe, auf 1 Mol. Chinon 1 oder 2 Mol. der benzoiden Komponente kommen,

[1]) P. Pfeiffer, diese Annalen **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911). Kurt Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1149 (1909); **43**, 157 (1910).

[2]) Die Lösungsfarbe von gewöhnlichem Chinon in Dimethylbutadien ist orangestichig gelb.

Digitized by Google

so wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß die Carbonylsauerstoffatome je ein benzoides Molekül zu binden vermögen.

Im Sinne der Koordinationslehre ist diese Auffassung dahin zu interpretieren, daß Carbonylsauerstoff und benzoides Molekül je eine Nebenvalenz zur Absättigung bringen. Daß sich der Carbonylsauerstoff bei der Chinhydronbildung koordinativ einwertig verhält, ist in Übereinstimmung mit den bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der carbonylhaltigen Körper beobachteten Tatsachen; so besitzen die Zinntetrachloridverbindungen der Ketone ganz allgemein die folgende Formel: $(R_2C{=}O\ldots)_2 SnCl_4$. Eigenartig ist die koordinative Einwertigkeit der benzoiden Moleküle; diese enthalten so zahlreiche ungesättigte Kohlenstoffatome (die Benzolkohlenwasserstoffe schon 6!), daß man a priori glauben sollte, es müßte bei der Bildung von Molekülverbindungen dieser Körper zur Absättigung zahlreicher Nebenvalenzen kommen. Über die Ursache der koordinativen Einwertigkeit mehrfach ungesättigter organischer Moleküle läßt sich noch nichts Bestimmtes aussagen; erwähnt sei aber, daß man auf ganz analoge Erscheinungen auch bei anderen, gut untersuchten Klassen von Molekülverbindungen stößt, so daß die Chinhydrone nicht etwa eine exzeptionelle Stellung einnehmen. So entsprechen die Verbindungen der Äthylenkohlenwasserstoffe:

$$\left[Pt\begin{matrix}(C_2H_4)\\Cl_3\end{matrix}\right]Me, \qquad \left[Pt\begin{matrix}(C_3H_6)\\Cl_3\end{matrix}\right]Me, \qquad \left[Pt\begin{matrix}C_5H_{10}\\Cl_3\end{matrix}\right]Me,$$

in Zusammensetzung und Konstitution vollständig den bekannten Übergangsgliedern zwischen Metalliaken und Doppelsalzen:

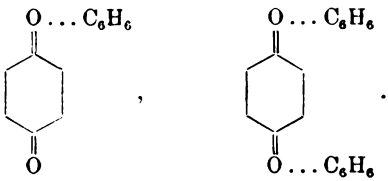
$$\left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Me, \qquad \left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Br\end{matrix}\right]Me,$$

woraus hervorgeht, daß die Äthylenkohlenwasserstoffe koordinativ äquivalent dem Ammoniak sind, also trotz

Digitized by Google

des Vorhandenseins zweier ungesättigter Kohlenstoffatome nur eine Nebenvalenz betätigen.[1])

Nach alledem lassen sich die Chinhydrone in ihrer überwiegenden Mehrzahl auf die folgenden beiden Schemata beziehen:



Ausgehend von diesen Formeln kommen wir nun dadurch zu einer großen Zahl bekannter Chinhydrone, daß wir uns die Benzolmoleküle durch Methylgruppen, Hydroxylgruppen oder Aminogruppen substituiert, bzw. durch kompliziertere benzoide Moleküle, z. B. solche der Naphthalinreihe, ersetzt denken. Eine weitere große Schar von Chinhydronen erhalten wir dadurch, daß wir in all diesen Verbindungen Variationen innerhalb der chinoiden Komponente vornehmen, etwa Wasserstoffatome durch Halogenatome substituieren, statt der ketoiden Sauerstoffatome Imin- bzw. Imoniumsalzreste[2]) einführen, oder gar zu chinoiden Systemen der Naphthalinreihe, Diphenylreihe, Anthracenreihe usw. übergehen.

Berücksichtigen wir nun noch, daß diesen „offenen Chinhydronen" noch „ringgeschlossene Chinhydrone", d. h. Verbindungen, bei denen die Chinhydronbildung intramolekular erfolgt, an die Seite zu stellen sind — hierher gehören sicherlich zahlreiche chinoide Farbstoffe —, so bekommen wir ein Bild von der großen Mannigfaltigkeit, die in dieser Körperklasse herrscht; die systematische Gruppierung der einzelnen Verbindungen

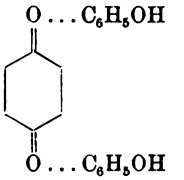
[1]) Ausgeschlossen ist natürlich nicht, daß Fälle aufgefunden werden, in denen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mehrere Nebenvalenzen zuzuschreiben sind.

[2]) In bezug auf die merichinoiden Systeme schließe ich mich der Meinung Schlenks an, daß sie von den gewöhnlichen Chinhydronen systematisch nicht getrennt werden können.

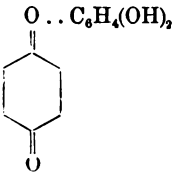
Digitized by Google

bietet aber auf Grund der oben entwickelten Theorie keine besonderen Schwierigkeiten.

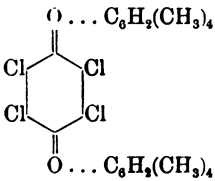
Es möge nun die neue Konstitutionsauffassung der Chinhydrone an einigen typischen Beispielen erläutert werden.



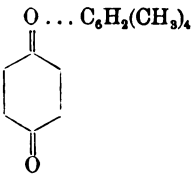
Phenochinon



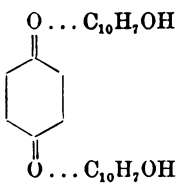
Chinhydron



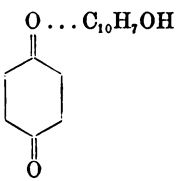
Chloranil + Durol



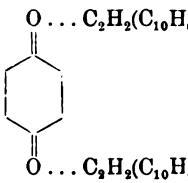
Bromanil + Durol



Chinon + α-Naphthol (1 : 2)



Chinon + α-Naphthol (1 : 1)



Chloranil + Diäthoxydinaphthostilben

Es darf wohl als ein wesentlicher Vorteil der neuen Chinhydrontheorie angesehen werden, daß sie uns erlaubt, die nahen Beziehungen der Chinhydrone zu den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und den Molekülverbindungen der Nitrokörper auch in den Formeln klar zum Ausdruck zu bringen.[1])

[1]) Über diese Beziehungen siehe vor allem Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4328 (1909); Kurt Meyer, a. a. O; Schlenk, a. a. O.

Digitized by Google

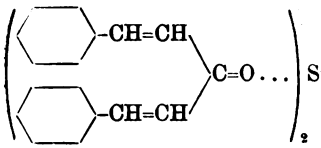
Für die Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone habe ich vor kurzem auf Grund der systematischen Untersuchung der Zinntetrachloridverbindungen die Auffassung begründet, daß in ihnen die Metallsalz- bzw. Säuremoleküle koordinativ an den Carbonylsauerstoff gebunden sind.[1]) Berücksichtigen wir nun, daß die Chinone nur eine spezielle Klasse der Ketone darstellen, so kommen wir zu dem Schluß, daß sich die Chinhydrone von den halochromen Systemen einfach durch Ersatz der Metallsalz- und Säuremoleküle durch Kohlenwasserstoffmoleküle und deren Oxy- und Aminoderivate ableiten, entsprechend folgenden Symbolen:

$R_2C{=}O \ldots MeX_n$ $R_2C{=}O \ldots HX$ *halochrome Systeme,*

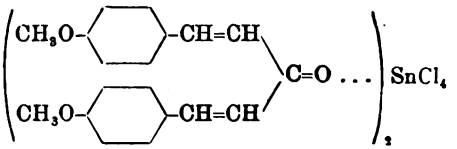
$R_2C{=}O \ldots C_6H_6$ $R_2C{=}O \ldots C_6H_5OH$ $R_2C{=}O \ldots C_6H_5NH_2$

Chinhydrone

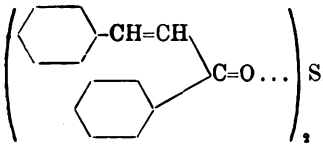
Wie weiter oben erwähnt wurde, kommt den Hydroxyl- und Aminogruppen in den Chinhydronen eine typische auxochrome Wirkung zu. Ganz entsprechend finden wir, daß die Farbe meist ganz erheblich vertieft wird, wenn wir in die halochromen Verbindungen gesättigter und ungesättigter Ketone Hydroxyl-, Methoxy- oder Aminogruppen einführen:



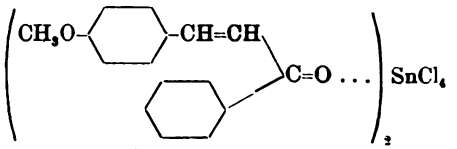
orange



schwarz



gelb



rotorange

Über Verbindungen dieser Art soll demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden; vor allem soll gezeigt werden, daß auch hier weder Hydroxyl- noch

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Aminogruppe an der Bindung der Komponenten beteiligt sind.

Um von den Chinhydronen zu den Molekülverbindungen der Nitrokörper zu gelangen, brauchen wir uns nur die chinoide Komponente durch Nitrokörper der verschiedensten Art ersetzt zu denken.

Führen wir diesen Substitutionsprozeß bei den Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone durch, so kommen wir zu den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper, deren von Werner abgeleitetes Konstitutionssymbol:

$$R.NO_2 \ldots C_6H_6$$

vollständig dem Symbol der Kohlenwasserstoffchinhydrone:

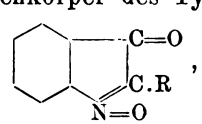
$$R_2CO \ldots C_6H_6$$

entspricht.[1])

Nun kennen wir außer den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper noch zahlreiche, meist tiefgefärbte Verbindungen der letzteren mit Phenolen und Aminen. Diese so charakteristischen Körper müssen, wie demnächst gezeigt werden soll, als Oxy- und Aminoderivate der entsprechenden Kohlenwasserstoffadditionen aufgefaßt werden, so daß in ihnen die eigentlichen Analoga der Chinhydrone im engeren Sinne vorliegen[2]):

Chinhydrone im engeren Sinne	$R_2CO \ldots C_6H_5OH$	$R.NO_2 \ldots C_6H_5OH$	*Phenol- und Aminverb. der Nitrokörper*
	$R_2CO \ldots C_6H_5NH_2$	$R.NO_2 \ldots C_6H_5NH_2$	

In diesem Zusammenhang ist es sicherlich von Interesse, daß die Isatogenkörper des Typus:



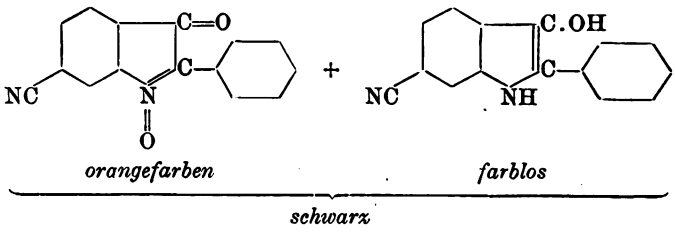
in denen eine ketoide und eine nitroide Gruppe zu einem chinoiden System vereinigt sind, die Fähigkeit besitzen,

[1]) a. a. O.

[2]) In betreff der koordinativen Wertigkeit der Komponenten in den Molekülverbindungen der Nitrokörper verweise ich auf die bei den Chinhydronen angestellten Betrachtungen.

Digitized by Google

typische Chinhydrone zu geben. So konnte ich folgende Verbindung isolieren:



orangefarben *farblos*

schwarz

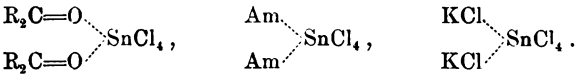
Es gelingt mithin drei der wichtigsten Gruppen farbiger organischer Molekülverbindungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. Im Mittelpunkt des Systems stehen die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone bzw. Ketone. Ersetzen wir in ihnen die Kohlenwasserstoffkomponente durch Metallsalz- bzw. Säuremoleküle, so kommen wir zu den „Halochromieverbindungen", führen wir andererseits an Stelle der chinoiden Komponente Moleküle von Nitrokörpern ein, so erhalten wir die Verbindungen der letzteren mit Kohlenwasserstoffen. Wir haben so drei große Klassen zusammengehöriger Chromogene, von denen sich durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch auxochrome Hydroxyl- und Aminogruppen zahllose weitere Verbindungen ableiten, mit denen ihrerseits eine Reihe von Farbstoffen und Farblacken als intramolekulare Nebenvalenzverbindungen in nahem Zusammenhang stehen.[1])

Den Anschluß all dieser organischen Molekülverbindungen an die entsprechenden anorganischen Körperklassen vermitteln die Metallsalzverbindungen der Ketone. Mit diesen stehen, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, zwei der bekanntesten Gruppen anorganicher Ver-

[1]) Es ist wohl sicher, daß sich diesen Molekülverbindungen bei näherer Untersuchung noch eine Reihe weiterer Körperklassen, wie die Verbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Metallsalzen usw. anschließen werden. Über die Farblacke siehe z. B. P. Pfeiffer, diese Annalen 398, 137 (1913).

Digitized by Google

bindungen, die Metalliake und die Doppelsalze in engster Beziehung[1]):



Zum Schluß soll noch kurz die Frage nach der Ursache der häufig so tiefen Farbe organischer Molekülverbindungen erörtert werden.

Bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone ist, wie ich vor kurzem zeigen konnte[2]), die Farbe auf den ungesättigten Zustand des Carbonylkohlenstoffs zurückzuführen. Dadurch, daß die Carbonyllücke durch das Metallsalz bzw. die Säure nur einseitig am Carbonylsauerstoff abgesättigt wird, muß der Carbonylkohlenstoff mehr oder weniger ungesättigt werden, also chromophoren Charakter erhalten:

$$R_2C{=}O + MeX_n \rightarrow R_2C{=}O \ldots MeX_n$$

$$R_2C{=}O + HX \rightarrow R_2C{=}O \ldots HX$$

Diese Anschauung läßt sich ohne weiteres auf die Chinhydrone und die Molekülverbindungen der Nitrokörper übertragen, indem auch hier die Lückensysteme $\left(C{=}O \text{ und } N\!\lessdot\!^{O}_{O}\right)$ durch die Addenden nur einseitig abgesättigt sind.

Den speziellen Einfluß, den die auxochromen Hydroxyl- und Aminogruppen auf die Farbe der Molekülverbindungen ausüben, erklärt man am einfachsten durch die Annahme, daß diese Gruppen den ungesättigten Zustand der aromatischen Reste erhöhen[3]) und so indirekt modifizierend auf die Natur und Stärke der Nebenvalenzbindungen einwirken.

---

[1]) P. Pfeiffer, diese Annalen **376**, 290, 310 (1910); Zeitschr. anorg. Chem. **71**, 97 (1911).

[2]) Diese Annalen **383**, 92 (1911).

[3]) Siehe hierzu Staudinger und Kon, diese Annalen **384**, 38 (1911).

Digitized by Google

Zur Stütze dieser Theorie der Halochromiefarben und verwandter Farbenerscheinungen möchte ich auf die von Schlenk[1]) so eingehend untersuchten Metallverbindungen der Ketone, die Metallketyle, hinweisen.[2]) Die einfachsten Metallketyle besitzen nach Schlenk die Formel $R_2C(OK)$; sie enthalten also ein dreiwertiges Kohlenstoffatom, dessen chromophore Natur die tiefe Farbe der Verbindungen bedingt.

Vergleicht man nun diese Formel der Metallketyle mit der weiter oben für die Metallsalzverbindungen der Ketone angegebenen Formulierung, so erkennt man ohne weiteres die nahe konstitutionelle Verwandtschaft beider Körperklassen; bei beiden Verbindungsreihen ist das Metallatom an den Carbonylsauerstoff gebunden und bei beiden lassen sich die Farbenerscheinungen auf den ungesättigten Carbonylkohlenstoff zurückführen.

Daß das Metallatom in den Metallsalzverbindungen durch eine Nebenvalenz, in den Metallketylen aber durch eine Hauptvalenz an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, spricht nicht gegen die Analogie der beiden Verbindungsreihen, da ja zwischen den beiden Valenzarten kein prinzipieller Unterschied besteht. Als Übergangsglieder zwischen den Metallketylen der Formel: $R_2C(O{-}Me)$ und den Metallsalzverbindungen $R_2C{=}O \ldots MeX_n$ betrachte ich diejenigen von Schlenk beschriebenen Metallketyle, welche auf 1 At. Kalium 2 Mol. Keton enthalten. Schlenk erteilt ihnen die additive Formel:

$$R_2C(OK) + R_2C{=}O;$$

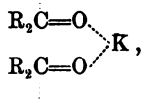
da aber kein Grund einzusehen ist, warum die beiden

[1]) Schlenk und Thal, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2840 (1913). Schlenk und Weickel, ebenda **44**, 1183 (1911).

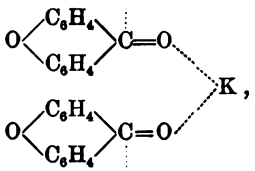
[2]) Auf die Beziehungen zwischen Metallketylen und Metallsalzverbindungen der Ketone habe ich schon früher, diese Annalen **383**, 93 (1911), aufmerksam gemacht.

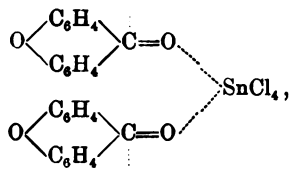
Digitized by Google

Ketonmoleküle verschiedenartig gebunden sein sollten, so erscheint mir die folgende Schreibweise[1]);



nach der das Kaliumatom seine Affinität gleichmäßig auf die beiden Carbonylsauerstoffatome verteilt, mehr Berechtigung zu haben; sie läßt die Beziehungen zwischen Metallketylen und Halochromieverbindungen recht einfach hervortreten. Die folgenden Beispiele mögen dies zeigen:





Experimenteller Teil.

1. *Verbindung von Chloranil und Durol,*

$C_6Cl_4O_2, 2\,C_6H_2(CH_3)_4$.

Man löst 0,3 g Chloranil und 0,7 g Durol in heißem Eisessig und läßt die dunkel-orangerote Flüssigkeit langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne, durchsichtige, leuchtend rote Täfelchen aus, die schnell abgesaugt und auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Körper verwittert bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählich zu einem gelben Pulver von Chloranil;

[1]) Ich habe der Übersichtlichkeit halber in dieser Formel die übliche Schreibweise der CO-Lücke nicht verändert; wir haben eben kein Mittel um Zwischenstufen zwischen $>C{=}O$ und $>\underset{|}{C}{-}O-$ in den Formeln zum Ausdruck zu bringen. Ob man die vom Kaliumatom ausgehenden beiden Valenzen Nebenvalenzen oder Teile einer Hauptvalenz nennt, ist nur ein Streit um Worte; das Wesentliche ist eben, daß das Kaliumatom an *zwei* Sauerstoffatome gebunden ist.

Digitized by Google

bei etwa 80° entweicht das Durol in wenigen Minuten. Überschichtet man die roten Krystalle mit etwas Äther oder Eisessig, so zersetzen sie sich sofort unter Abscheidung von Chloranil; gleichzeitig entsteht eine orangestichig gelbe bzw. orangefarbene Lösung.

Im Vergleich zur leuchtend roten Verbindung Chloranil + Durol ist Phenochinon (Chinon + Phenol) braunstichig rot gefärbt. Besonders scharfe Unterschiede zeigen die beiden roten Chinhydrone in Eisessiglösung. Während eine heiße Lösung von 0,1 g Chinon und 0,2 g Phenol in 2 ccm Eisessig nur orangestichig gelb gefärbt ist, besitzt eine etwa gleich konz. heiße Eisessiglösung von Chloranil und Durol eine tief orangerote Farbe. Die Verbindung Chloranil + Durol ist also in Eisessiglösung weniger weitgehend dissoziiert als die Verbindung Chinon + Phenol.

0,0820 g gaben 0,0913 AgCl.

Ber. 27,63; Gef. 27,55 Proz. Cl.

0,1206 g verloren bei 80—90° in einer halben Stunde 0,0632, dann in einer weiteren Viertelstunde noch 0,0002 g an Gewicht.

Ber. 52,14; Gef. 52,57 Proz. Durol.

2. *Verbindung von Bromanil und Durol,*

$C_6Br_4O_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$.

Man läßt die tiefrote Lösung von 0,35 g Bromanil und 2 g Durol in heißem Eisessig langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne rote Nadeln aus, die scharf abgesaugt werden, bevor noch die Flüssigkeit ganz erkaltet ist; man trocknet die Krystalle auf Ton neben Natronkalk. Die Ausbeute beträgt 0,2 g. Die Mutterlauge gibt beim weiteren Stehen eine reichliche Krystallisation von farblosen Durolblättchen, denen noch einige rote Nadeln beigemengt sind.

Der Körper verwittert an der Luft allmählich zu einem gelben Pulver von Bromanil; bei 80—90° ist die Zersetzung in wenigen Minuten vollendet. Überschichtet

Digitized by Google

man die Krystalle mit etwas Eisessig, Äther oder Benzol, so verwandeln sie sich in gelbes Bromanil; gleichzeitig färben sich Eisessig und Äther gelb; Benzol nimmt eine orange Farbe an.

0,1787 g verloren bei 80—90° bis zur Gewichtskonstanz 0,0429 Durol.

Ber. 24,01; Gef. 24,01 Proz. Durol.

3. *Verbindung von Chloranil mit Diäthoxydinaphthostilben.*

$C_6Cl_4O_2$, $2\,C_2H_5O.C_{10}H_6.CH{=}CH.C_{10}H_6.OC_2H_5$.

Die beste Darstellungsweise dieses Körpers ist folgende: Man löst Chloranil und p,p'-Diäthoxydinaphthostilben[1]) (Schmelzp. 185°) im molekularen Verhältnis 1:1 in heißem Benzol und läßt dann die tiefgrüne Flüssigkeit langsam im lose bedeckten Erlenmeyerkölbchen erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden nach einigen Stunden gut abgesaugt und auf Ton getrocknet. Beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisieren neben etwas Additionsprodukt die gelben Blättchen des Chloranils aus.

Der Körper bildet schöne, kompakte, schwarze Krystalle mit prachtvollem, blauem Oberflächenglanz, die beim Verreiben ein schwarzblaues Pulver geben. Überschichtet man die Krystalle mit Benzol, so entsteht eine schön blau fluorescierende Lösung; erwärmt man sie mit Benzol, so bildet sich eine tiefgrüne Lösung, aus der sich beim langsamen Erkalten wieder die kompakten schwarzen Krystalle absetzen. Beim Kochen mit Eisessig erhält man eine schwach grünliche Lösung, aus der beim Erkalten fast farblose, flache Nadeln von Diäthoxydinaphthostilben auskrystallisieren; nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung kompakter, schwarzer Krystalle, die sich auf Kosten der farblosen vermehren, ohne daß aber letztere vollständig verschwinden.

[1]) Darstellung nach Elbs, Journ. prakt. Chem. [II] 47, 68 (1893).

Digitized by Google

I. 0,0719 g gaben 0,0422 AgCl.
II. 0,1388 g „ 0,0794 AgCl.
Ber. 14,46; Gef. I. 14,52, II. 14,16 Proz. Cl.
I. und II. Proben verschiedener Darstellung.

Aus einer konz. Lösung von Chloranil und Diäthoxydinaphthostilben in Benzol erhält man beim Abkühlen gelegentlich ein Gemenge der obigen schwarzen Krystalle mit tiefgrünen Nadeln. Die Chlorbestimmung eines solchen Gemisches gab folgendes Resultat:

0,1496 g gaben 0,1164 AgCl; gef. 19,25 Proz. Cl.

Da nun die schwarzen Krystalle die Formel:

$$C_6Cl_4O_2, 2C_2H_5(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$$

haben, demnach einen Chlorgehalt von 14,46 Proz. besitzen, so müssen die grünen Nadeln chloranilreicher sein; vielleicht ist das Molekularverhältnis der Komponenten bei ihnen 1:1.

4. *Verbindung von Bromanil mit Diäthoxydinaphthostilben,* $C_6Br_4O_2, 2C_2H_5O.C_{10}H_6.CH{=}CH.C_{10}H_6.OC_2H_5$.

Man läßt die heiße, tiefgrüne Benzollösung gleicher Mengen von Bromanil und Diäthoxydinaphthostilben langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne kompakte, schwarze Krystalle mit blauem Oberflächenglanz ab, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Die Ausbeute ist sehr gut.

Beim Verreiben geben die Krystalle ein blauschwarzes Pulver; in Benzol lösen sie sich mit grüner Farbe; beim Erkalten der Benzollösung krystallisiert das Additionsprodukt wieder aus. Die heiße Eisessiglösung ist schwach grünlich gefärbt; läßt man sie erkalten, so scheiden sich primär die fast farblosen, flachen Nadeln des Stilbenkörpers ab, die dann in einigen Stunden auf Kosten der Krystalle des Chinhydrons zum größten Teil wieder verschwinden.

0,1158 g gaben 0,0762 AgBr.
Gef. 28,00; Ber. 27,59 Proz. Br.

Für die Ausführung der Analysen spreche ich Hrn. Fr. Wittka meinen besten Dank aus.

Digitized by Google

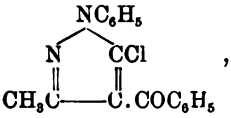
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

I. Über ein Selenopyrazolon und über das Selenopyramidon;

von *A. Michaelis* und *Paul Langenkamp.*

(Eingelaufen am 21. Februar 1914.)

Nach der Darstellung der Thiopyrazolone[1]) schien es uns von Interesse zu sein, auch die Selenopyrazolone zu untersuchen. Der Gewinnung derselben stellten sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten entgegen, obgleich es leicht gelungen war, das Selenopyrin darzustellen und auch leicht ist, das Selenopyramidon zu erhalten. Die Methode von Michaelis und Pander[2]) sowohl wie die von Stoermer und Johannsen[3]) zur Gewinnung der Thiopyrazolone führte bei den Selenopyrazolonen nicht zum Ziel. Bei der Destillation der Verbindung des Selenopyrins mit Benzoylchlorid ging nur Pseudoselenopyrin neben Benzoylchlorid über, und bei der Einwirkung von Selenphosphor auf Phenylmethylpyrazolon durch Erhitzen im Einschmelzrohr wurde Phenylmethylpyrazol erhalten. Nur bei dem 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-benzoylpyrazol,

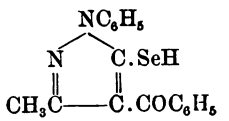


in dem das Chloratom nach den Untersuchungen von Michaelis und Bender[4]), sowie von Michaelis und

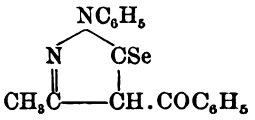
[1]) Diese Annalen **361**, 251 (1908).
[2]) Diese Annalen **361**, 261 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3701 (1907).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 524 (1903).

Digitized by Google

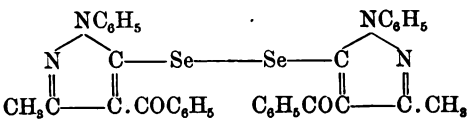
Lehmann[1]) besonders leicht ersetzbar ist, gelang es durch Einwirkung von Kaliumhydroselenid den Rest SeH einzuführen. Das so erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon



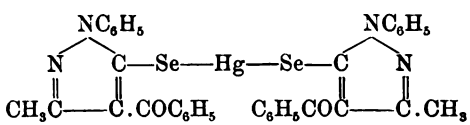
oder



existiert in zwei Modifikationen, deren eine rot ist und bei 96° schmilzt, während die andere, von gelber Farbe, den Schmelzp. 116° besitzt. Beide lösen sich leicht in Natronlauge; aus der Lösung wird aber durch Salzsäure stets die rote Modifikation gefällt. Das Selenopyrazolon wird außerordentlich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft zu der Bisverbindung



oxydiert. Es genügt, das Pyrazolon aus Alkohol umzukrystallisieren, um diesen Körper, der goldgelbe, bei 141° schmelzende Krystalle bildet, zu erhalten. Er ist durch seine Unlöslichkeit in Alkali von dem Selenopyrazolon scharf unterschieden. Bei vielen Reaktionen verhält sich das 4-Benzoyl-5-selenopyrazolon analog den Thiopyrazolonen, indem es in der Enolform reagiert. So bildet es mit Quecksilberoxyd ein Salz, in dem der Wasserstoff, der an Selen gebunden ist, durch Quecksilber ersetzt ist:



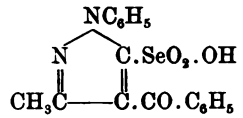
,

ebenso Ester verschiedener Art, eine 5-Benzoylverbindung, sowie einen Selenglykolsäureester. Durch Oxydation mit

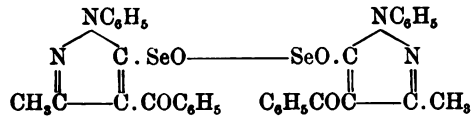
[1]) Diese Annalen **361**, 283 (1908).

Digitized by Google

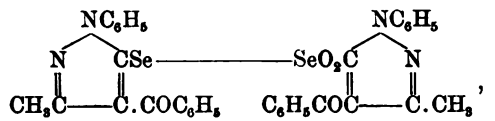
konz. Wasserstoffsuperoxyd gelangt man zu einer Selenosäure



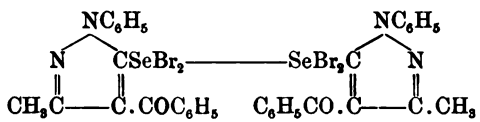
die gut krystallisiert und sich leicht in wäßrigen Alkalien löst. Durch schweflige Säure wird dieselbe zu einem Oxyd der Bisverbindung reduziert, von der Zusammensetzung:



oder

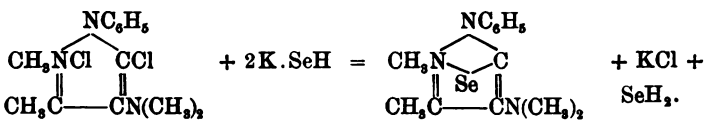


welches analog den Disulfoxyden zusammengesetzt ist, die neuerdings von O. Hinsberg[1]) untersucht wurden. Auch die entsprechenden Halogenverbindungen, namentlich leicht ein Tetrabromid,



ließen sich erhalten.

Das Selenopyramidon bildet sich leicht durch Einwirkung von Kaliumhydroselenid auf das von Michaelis und Stan[2]) dargestellte Pyramidonchlorid:



Es ist ein sehr gut krystallisierter Körper und entspricht in seinen Eigenschaften völlig dem Selenopyrin.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2836, 4294 (1908).

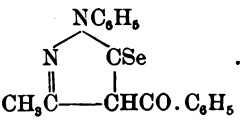
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3612 (1913).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

1. *Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon,*

$C_{17}H_{14}N_2OSe$,



Zur Darstellung des Ausgangsmaterials, des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazols, wurde das nach den Angaben von Nef[1]), sowie von Michaelis und Bender[2]) erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon mit einem Überschusse von Phosphoroxychlorid im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Ausbeute ist so erheblich besser als durch Erhitzen der genannten Substanzen im Druckrohr auf 125°, wie dies von Michaelis und Bender angegeben ist, da bei dem Erhitzen im Wasserbade eine Verharzung fast völlig vermieden wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Benzol und Ligroin zeigte das 5-Chlorpyrazol den richtigen Schmelzp. 88°.

Um nun diesen Körper in das Selenopyrazolon überzuführen, wandten wir denselben Apparat an, der von Michaelis und Stein zur Darstellung des Selenopyrins benutzt worden war. Es wurde in diesem eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroselenid in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt und zu dieser die alkoholische Lösung des genannten 5-Chlorpyrazols hinzugefügt. Es schied sich hierbei das gebildete Chlorkalium krystallinisch an den Wänden des Gefäßes aus, von dem die alkoholische Lösung abgegossen wurde. Nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in Wasser gelöst und die klare, gelbe Lösung mit Salzsäure angesäuert. Nach einiger Zeit schied sich dann das Selenopyrazolon in feinen, roten Nadeln ab, die ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum-

[1]) Diese Annalen **266**, 127 (1891).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 524 (1903).

Digitized by Google

exsiccator getrocknet wurden. Die Mutterlauge wurde nochmals mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich dann, neben vereinzelten roten Krystallen, gelbe Nadeln ab. Wie die Analysen ergaben, zeigten die gelben und die roten Krystalle dieselbe Zusammensetzung; sie lösten sich beide völlig klar in Natronlauge und auf Zusatz von Salzsäure fielen immer die roten Krystalle aus. Umkrystallisieren ließen sich diese Körper nicht, da sie hierdurch immer, auch bei größter Vorsicht, in die in Natronlauge unlösliche Bisverbindung übergeführt wurden. Es ist dies bei Beurteilung der Analysen zu berücksichtigen.

Analyse der roten Krystalle.

I. 0,1758 g gaben 0,3784 CO_2 und 0,0638 H_2O.
0,1310 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 9° u. 778 mm Druck.
II. 0,2216 g „ 0,4800 CO_2 und 0,0840 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2SeO$	Gef. I	Gef. II
C	59,77	58,70	59,03
H	4,13	4,06	4,23
N	8,31	8,83	—

Analyse der gelben Krystalle.

0,1188 g gaben 0,2602 CO_2 und 0,0512 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	59,77	59,73
H	4,13	4,82

Die Analyse von roten Krystallen, die aus den gelben durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure erhalten waren, ergab:

0,1070 g gaben 0,2340 CO_2 und 0,0402 H_2O.

	Ber.	Gef.
C	59,77	59,64
H	4,13	4,20

Die vollständige Analyse wurde mit der leicht völlig rein zu erhaltenden 5-Benzoylverbindung ausgeführt.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon schmilzt in der roten Modifikation bei 96°, in der gelben bei 116°. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten

Digitized by Google

Säuren, leicht löslich in Natronlauge, kohlensaurem Natrium und Ammoniak, sowie in Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig. Die zuerst rötliche Lösung in Alkohol oder Äther zeigt nach kurzer Zeit einen Farbenumschlag in gelb und es krystallisiert dann immer, wie schon gesagt, die Bisverbindung.

Quecksilbersalz, $C_{17}H_{13}N_2OSe—Hg—SeON_2H_{13}C_{17}$. Eine Lösung des Selenopyrazolons in Toluol wurde mit gelbem Quecksilberoxyd kurze Zeit gekocht. Nach dem Verdunsten des Filtrats hinterblieb das Salz in weißen Krystallen.

I. 0,2164 g gaben 0,0560 HgS.
II. 0,2246 g „ 0,0588 HgS.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Hg	22,71	22,30	22,56

Die Verbindung schmilzt bei 195°, ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig und wird am besten aus heißem Toluol umkrystallisiert.

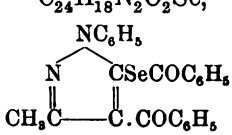
Quecksilberchloridsalz, $C_{17}H_{13}N_2OSe.HgCl$. Erhitzt man eine Lösung des Selenopyrazolons in Chloroform einige Zeit mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung, so scheiden sich beim Erkalten an den Wänden des Gefäßes weiße Krystalle obiger Verbindung ab, die zur Reinigung auf dem Filter mit kaltem Alkohol und mit Äther gewaschen werden.

0,2204 g gaben 0,0886 HgS.

	Ber.	Gef.
Hg	34,74	34,64

Das Salz bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 220° und ist löslich in heißem Alkohol, schwer in Chloroform, nicht in Wasser und in Äther.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenobenzoylpyrazolon, $C_{24}H_{18}N_2O_2Se$,



Digitized by Google

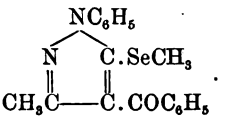
Schüttelt man eine Lösung des Selenopyrazolons in wäßrigem Alkali mit einem Überschuß von Benzoylchlorid, so scheidet sich diese Verbindung als anfangs ölige, bald erstarrende Masse ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Bei der Analyse wurde die Selenbestimmung nach der Methode von Michaelis[1]) ausgeführt.

0,1253 g gaben 0,2960 CO_2 und 0,0474 H_2O.
0,1024 g „ 5,4 ccm Stickgas bei 20° und 775 mm Druck.
0,4230 g „ 0,0724 Se.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_2N_2Se$	Gef.
C	64,63	64,43
H	4,07	4,23
N	6,29	6,26
Se	17,78	17,12

Die Verbindung bildet weiße verfilzte Nadeln und schmilzt bei 111°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, wäßrigem Alkohol und verdünnten Säuren.

Methylester, $C_{18}H_{16}N_2OSe$,



Man erhält die Ester des Selenopyrazolons, indem man die erwärmte, wäßrige, alkalische Lösung desselben mit einem Überschuß des betreffenden Alkyljodides schüttelt. Der Methylester schied sich so ölig ab und wurde durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Aus der Lösung schied er sich beim Verdunsten des Äthers in weißen Nadeln ab und wurde aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert.

0,1284 g gaben 0,2866 CO_2 und 0,0538 H_2O.
0,1402 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2927 Anmerk. (1906).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2OSe$	Gef.
C	60,79	60,87
H	4,54	4,68
N	7,88	7,92

Der Methylester bildet ziemlich derbe, fast weiße Krystalle und schmilzt bei 70°. Er ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther.

Der *Äthylester*, $C_{19}H_{18}N_2OSe$, wird ganz analog erhalten und bildet schöne, derbe Krystalle, die bei 84° schmelzen. Beide Ester zeigen einen schwach rettigartigen Geruch.

0,1864 g gaben 12 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

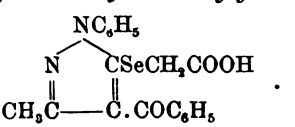
	Ber.	Gef.
N	7,58	7,60

Der *Benzylester*, $C_{24}H_{20}N_2OSe$, wird unter Anwendung von Benzylchlorid in ganz ähnlicher Weise erhalten. Er bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 146°.

0,2202 g gaben 12 ccm Stickgas bei 13° und 774 mm Druck.

	Ber.	Ges.
N	6,49	6,51

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenglykolsäurepyrazolon,



Versetzt man eine schwach alkalische Lösung des 5-Selenopyrazolons mit einer wäßrigen Lösung von Monochloressigsäure, so bildet sich diese Verbindung beim Erwärmen unter Entfärbung der Lösung. Sie wird durch Salzsäure ausgefällt und nach dem Trocknen aus heißem Benzol umkrystallisiert.

0,1424 g gaben 0,2968 CO_2 und 0,0664 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3Se$	Gef.
C	57,10	56,84
H	4,04	4,13

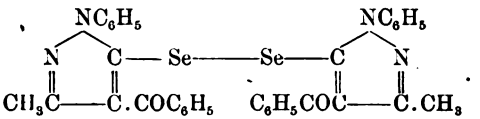
Die Säure krystallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 157° und ist leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol

Digitized by Google

und in wäßrigen Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-diselenopyrazolon,

$C_{34}H_{26}N_4O_2Se_2$,



Diese den Alkyldiseleniden entsprechende Verbindung entsteht, wie oben angeführt, sehr leicht, schon durch Oxydation des 5-Selenopyrazolons durch den Sauerstoff der Luft. Es wird am leichtesten durch einfaches Lösen des 5-Selenopyrazolons in Alkohol erhalten. Aus dieser Lösung krystallisiert auch ohne Zusatz eines Oxydationsmittels beim Verdunsten das 5-Diselenopyrazolon. Man kann es auch erhalten, indem man eine Lösung des 5-Selenopyrazolons in Alkalicarbonatlösung mit einer Lösung von Jod in Chloroform schüttelt. Es verschwindet dann die violette Farbe des Jods und die wäßrige Lösung wird farblos, während das Chloroform sich gelb färbt. Beim Verdunsten des letzteren krystallisiert das 5-Diselenopyrazolon in gelben Krystallen.

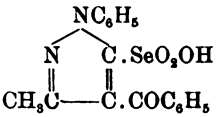
0,1228 g gaben 0,2708 CO_2 und 0,0426 H_2O.
0,1580 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 16° und 765 mm.
1,117 g „ in 100 g Benzol 0,085° Gefrierpunktserniedrigung.

	Ber. für $C_{34}H_{26}O_2N_4Se_2$	Gef.
C	59,95	60,14
H	3,85	3,88
N	8,23	8,39
M	680,63	657

Das 5-Diselenopyrazolon bildet goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 141° und ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in wäßrigen Alkalien und in Säuren. Es gelang nicht, die Diselenoverbindung durch Reduktion wieder in das 5-Selenopyrazolon überzuführen.

Digitized by Google

5-Selenosäure des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazols,



Man erhält diese Säure durch Einwirkung von 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd auf eine konz. Lösung des 5-Diselenopyrazolons in Eisessig. Die ersten Tropfen des Superoxyds rufen eine milchige Trübung hervor, die bei weiterem Zusatz verschwindet. Nach einiger Zeit scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen aus, die aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert werden.

I. 0,1256 g gaben 0,2402 CO_2 und 0,0426 H_2O.
0,0570 g „ 3,7 ccm Stickgas bei 14° u. 761 mm Druck.
II. 0,1186 g „ 0,2272 CO_2.[1])

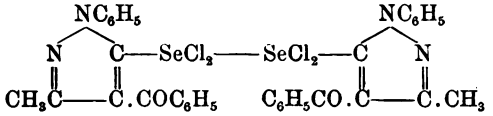
	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_4Se$	Gef. I	II
C	52,40	52,16	52,25
H	3,62	3,79	—
N	7,19	7,58	—

Die einer Sulfosäure entsprechende 5-Selenosäure bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 152° und löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Wasser mit deutlich saurer Reaktion. In wäßrigen Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bemerkt man deutlich den Geruch von freiem Chlor, das auch durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden konnte. Sie verhält sich also ähnlich wie die Selensäure und wie das Selenopyrintrioxyd.[2]) Durch schweflige Säure wird die Verbindung zu dem unten beschriebenen Oxyd des 5-Diselenopyrazolons reduziert.

[1]) Das Wasser ging verloren.
[2]) Diese Annalen 320, 39 (1901).

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-tetrachlordiselenopyrazolon,



Leitet man in eine durch Eis gekühlte Lösung des 5-Diselenopyrazolons in Chloroform Chlor, so verschwindet unter Erwärmung die gelbe Farbe der Lösung und beim Verdunsten derselben hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Verreiben mit Petroläther zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wird.

0,1100 g gaben 0,0776 AgCl.

	Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_2Se_2Cl_4$	Gef.
Cl	17,24	17,41

Das Tetrachlorid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 125°.

In ähnlicher Weise wie dieses Chlorid, aber mit besserer Ausbeute, erhält man das entsprechend zusammengesetzte *Tetrabromid*, indem man zu einer Lösung des 5-Diselenopyrazolons in Chloroform die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzufügt und dann das Ganze mit einem Überschuß von Petroläther versetzt. Aus der alsbald sich trübenden Lösung scheidet sich die Bromverbindung in reichlicher Menge krystallinisch aus.

I. 0,1982 g gaben 0,1482 AgBr.
0,0932 g „ 4,5 ccm Stickgas bei 16° u. 766 mm Druck.
II. 0,1203 g „ 0,0906 AgBr.

	Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_2Se_2Br_4$	Gef. I	Gef. II
Br	31,98	31,82	32,05
N	5,6	5,68	—

Das Tetrabromid bildet gelbrote Nadeln und schmilzt bei 201°. In wäßrigem Alkohol löst sich die Verbindung unter Zersetzung. Versetzt man die absolut alkoholische Lösung mit wenig Wasser, so geht die rotbraune Farbe in goldgelb über und beim Verdunsten krystallisiert das

Digitized by Google

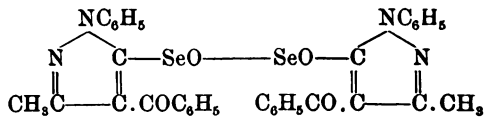
5-Diselenopyrazolon in gelben Nadeln vom Schmelzp. 141°. Erwärmt man das Tetrabromid mit sehr verdünnter Natronlauge, so erhält man eine halogenfreie gelbe Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126° schmilzt und wahrscheinlich mit dem gleich zu beschreibenden Oxyd des 5-Diselenopyrazolons identisch ist.

Ein *Tetrajodid* des 5-Diselenopyrazolons wird in analoger Weise wie die Bromverbindung erhalten. Es scheidet sich jedoch erst auf Zusatz von Petroläther ab, und zwar als ein dunkles Öl, das nur langsam erstarrt. Die rotbraune pulverförmige Substanz schmolz bei 78°. Nur einmal wurde die Jodverbindung durch den Zusatz des Petroläthers in langen, rotbraunen Nadeln erhalten.

0,1082 g gaben 0,0864 AgJ.

	Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_2Se_2J_4$	Gef.
J	42,73	43,16

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-dioxydiselenopyrazolon,



Versetzt man eine alkoholische Lösung der oben beschriebenen Selenosäure mit einigen Tropfen wäßriger schwefliger Säure, so beobachtet man sofort eine Gelbfärbung, bei weiterem Zusatz eine gelbe Fällung. Zur Darstellung größerer Mengen des so entstehenden Körpers leitet man am besten gasförmiges Schwefeldioxyd in die alkoholische Lösung der Selenosäure und krystallisiert die ausgeschiedene Verbindung aus Alkohol um.

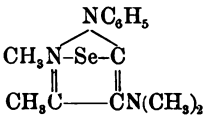
I. 0,1990 g gaben 0,4202 CO_2 und 0,0724 H_2O.
0,1298 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 12° u. 760 mm Druck
II. 0,1442 g „ 0,3050 CO_2 und 0,0530 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_4Se_2$	Gef. I	Gef. II
C	57,25	57,36	57,68
H	3,67	4,07	4,20
N	7,86	8,07	—

Digitized by Google

Das 5-Dioxydiselenopyrazolon bildet goldgelbe Krystalle, schmilzt bei 126° und ist leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, wäßrigen Alkalien und verdünnten Säuren.

2. *Das Selenopyramidon oder 4-Dimethylaminoselenopyrin, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-2,5-selenopyrazolon,*



Das Selenopyramidon wird leicht erhalten, indem man eine wäßrige Lösung des von Michaelis und Stan[1]) beschriebenen Pyramidonchlorides in eine Lösung von Kaliumhydroselenid einfließen läßt, die vermittelst des von Michaelis und Stein beschriebenen Apparates durch Einleiten von Selenwasserstoff in Kalilauge dargestellt war. Bei Zufluß der Pyramidonchloridlösung tritt sofort Reaktion unter Abscheidung eines gelben Niederschlages ein. Dieser wird abfiltriert und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1504 g gaben 0,2918 CO_2 und 0,0798 H_2O.
0,3068 g „ 37,00 ccm Stickgas bei 13° u. 761 mm Druck.
0,5012 g „ 0,1310 Selen.

	Ber. für $C_{13}H_{17}N_3Se$	Gef.
C	53,00	52,91
H	5,81	5,93
N	14,28	14,28
Se	26,91	26,19

Das Selenopyramidon bildet hellgelbe, derbe Nadeln und schmilzt bei 196°. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und in verdünnten Säuren. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht nur eine schwache, gelbrote Trübung, auf Zusatz von schwefliger Säure tritt eine Gelbfärbung ein, mit Quecksilberchlorid eine weiße,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3612 (1913).

Digitized by Google

mit Platinchlorid eine gelbrote Fällung. Ferrocyankalium bewirkt keinen Niederschlag.

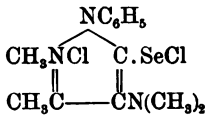
Salzsaures Salz, $C_{13}H_{17}N_3Se, HCl$. Man erhält dasselbe am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Chloroformlösung von Selenopyramidon. Auf Zusatz von Äther scheidet sich das Salz sofort als weißer, krystallinischer Niederschlag aus.

0,5092 g gaben 0,2298 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	10,79	11,16

Das Salz schmilzt bei 177° und zerfließt an der Luft.

Dichlorid des Selenopyramidons,



Leitet man in eine Lösung von Selenopyramidon in Chloroform trocknes Chlorgas, so scheidet sich sofort ein hellgelber Körper aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol das reine Dichlorid ergibt.

0,2014 g gaben 0,1560 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{17}N_3SeCl_2$	Gef.
Cl	19,41	19,45

Das Dichlorid bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 197° und löst sich in Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe. In Chloroform, Äther, Benzol ist die Verbindung schwer löslich.

Die entsprechende *Bromverbindung*, $C_{13}H_{17}N_3SeBr_2$, scheidet sich bei Zusatz eines Überschusses von Brom, in Chloroform gelöst, zu einer Chloroformlösung des Selenopyramidons als rotgelbes Pulver aus und wird durch Waschen mit Äther und Trocknen über Natronkalk rein erhalten.

0,2814 g gaben 0,2342 AgBr.

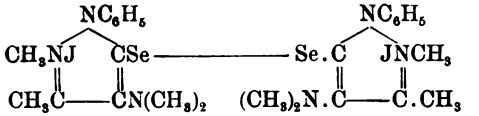
	Ber.	Gef.
Br	35,20	35,87

Digitized by Google

Die Verbindung schmilzt bei 203° und ist in Wasser und in Alkohol sehr schwer, in Äther, Benzol, Chloroform fast unlöslich.

Jodverbindungen des Selenopyramidons.

Das *Monojodid*,



wird erhalten, indem man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molgew. Selenopyramidon genau 1 Atomgew. Jod hinzufügt. Das Jodid scheidet sich nach einiger Zeit als gelbroter Körper aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,5332 g gaben 0,2940 AgJ.

	Ber. für $C_{26}H_{34}N_6Se_2J_2$	Gef.
J	30,13	29,81

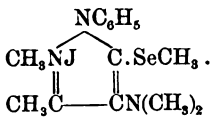
Die Verbindung bildet gelbrote Nadeln, schmilzt bei 190° und ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Das den Chlor- und Bromverbindungen analoge *Dijodid*, $C_{13}H_{17}N_3SeJ_2$, entsteht in gleicher Weise bei Anwendung eines Überschusses von Jod als rotbraunes Pulver, das mit Chloroform und Äther zur Entfernung von überschüssigem Jod ausgewaschen wird.

0,3062 g gaben 0,2646 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	46,31	46,71

Jodmethylat des Selenopyramidons,



Selenopyramidon reagiert mit Jodmethyl schon in der Kälte. Zur Darstellung des Jodmethylates versetzt man eine alkoholische Lösung des Selenopyramidons mit einem

Digitized by Google

Überschuß von Jodmethyl, wobei schon fühlbare Erwärmung eintritt, und erhitzt noch kurze Zeit. Auf Zusatz von Äther fällt dann das Jodmethylat aus, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,4586 g gaben 0,2476 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{20}N_3SeJ$	Gef.
J	29,10	29,18

Es bildet schön ausgebildete Krystalle von schwach gelber Farbe, schmilzt bei 208° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Das *Jodäthylat*, $C_{15}H_{22}N_3SeJ$, wird ganz analog unter Anwendung von Jodäthyl erhalten und bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 170°.

0,4014 g gaben 0,2078 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,2	27,98

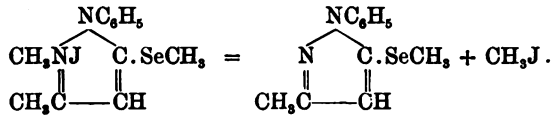
II. Über das Pseudo- und Bis-selenopyrin;

von *A. Michaelis* und *Ernst Duntze.*[1])

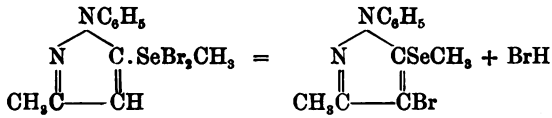
Unterwirft man das Jodmethylat des Selenopyrins der trocknen Destillation, so spaltet es ganz wie das des Thiopyrins das Jodatom und das Methyl, die an dem 2-Stickstoffatom gebunden sind, als Jodmethyl ab, indem ein dem Selenopyrin isomerer Körper, das Pseudoselenopyrin oder das 1-Phenyl-3-methyl-5-methylselenopyrazol entsteht.

[1]) In der Dissertation des Hrn. Duntze (Rostock 1903) sind noch die Verbindungen des Selenopyrins mit Methylenjodid (Schmelzp. 205°) und Äthylenbromid (Schmelzp. 181—188°) beschrieben, die beim Erhitzen der Komponenten auf 110° im Einschmelzrohr entstehen und denen des Thiopyrins [diese Annalen 331, 204 (1904)] analog zusammengesetzt sind. Sie wurden beide analysiert.

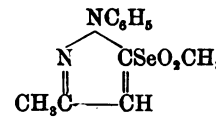
Digitized by Google



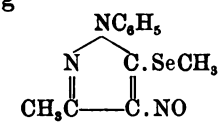
Das Pseudoselenopyrin bildet eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die noch schwach basische Eigenschaften zeigt und sich mit Salz- und Salpetersäure zu gut krystallisierenden Salzen vereinigt, welche aber schon durch Wasser in ihre Komponenten zerfallen. Es verbindet sich im Unterschiede zu dem Pseudothiopyrin leicht mit 2 Atomen Halogen, die zu dem Selenatom hinzutreten, indem feste krystallisierte Körper entstehen. Durch Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf die Dibromverbindung bildet sich unter Wanderung des Halogens ein 4-Monobrompseudoselenopyrin:



Durch Wasserstoffsuperoxyd wird das Pseudoselenopyrin zu einem den Sulfonen analogen Selenon



oxydiert und durch salpetrige Säure in eine grüne 4-Nitrosoverbindung



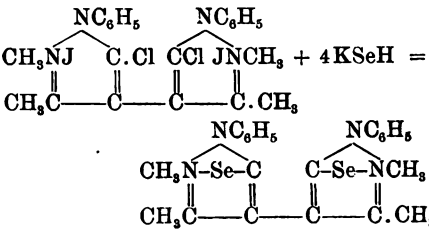
übergeführt. Das dem Pseudoselenopyrin isomere Isopseudopyrin, das sich ähnlich verhält, ist schon früher beschrieben.[1])

Ein Bis-selenopyrin entsteht durch Einwirkung von Kaliumhydroselenid auf das Jodmethylat des von

[1]) Thomas von der Hagen, diese Annalen **352**, 193 (1906).

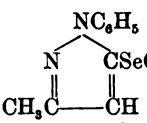
Digitized by Google

Michaelis, Rademacher und Schmiedekampf[1]) beschriebenen Bis-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols:



Dasselbe läßt sich ebenfalls über das Jodmethylat in eine isomere Pseudoverbindung überführen.

Pseudoselenopyrin, $C_{11}H_{12}N_2Se$.
(1-Phenyl-3-methyl-5-selenomethylpyrazol),



Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige Jodmethylat des Selenopyrins erhält man am einfachsten, indem man fein gepulvertes Selenopyrin mit etwas Äther anrührt und dann die berechnete Menge Jodmethyl hinzufügt, wobei unter Erwärmung sogleich Vereinigung der Komponenten eintritt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand in ein Kölbchen gebracht und unter 11 mm Druck allmählich erhitzt. Zuerst spaltete sich unter Aufschäumen Jodmethyl ab, das dampfförmig entwich, und dann destillierte zwischen 180 und 200° das Pseudoselenopyrin als dunkelgelbe Flüssigkeit über, die durch nochmalige Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wurde.

0,2424 g gaben 0,0750 Se.

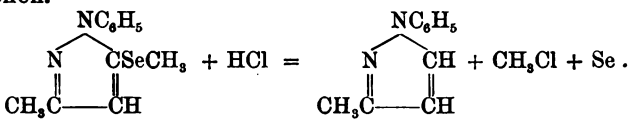
	Ber.	Gef.
Se	31,47	30,95

Das reine Pseudoselenopyrin ist eine hellgelbe, unter 11 mm Druck bei 181° siedende Flüssigkeit von knob-

[1]) Diese Annalen 354, 78 (1907).

Digitized by Google

lauchartigem Geruch. Es mischt sich leicht mit organischen Lösungsmitteln und löst sich auch in nicht zu verdünnten Säuren, nicht in Wasser. Erhitzt man es mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 200°, so wird es unter Abspaltung von Selen völlig zerlegt, indem Chlormethyl und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol entstehen.



Diese Umsetzung erfolgt vollkommen quantitativ, das gebildete 1-Phenyl-3-methylpyrazol siedete bei 253° und erstarrte beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, die bei 36—36,5° schmolz.

0,2025 g gaben 30 ccm Stickgas bei 13° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$	Gef.
N	17,72	17,70

Eine Lösung des Pseudoselenopyrins in 10 prozentiger Salzsäure gab folgende Reaktionen:

Mit Platinchloridlösung entsteht eine rotgelbe Fällung, mit Goldchloridlösung ein gelber amorpher Niederschlag, welcher in heißem Alkohol löslich ist, mit Ferrocyankalium ein weißer Niederschlag, der bald hellgrün wird, mit Quecksilberchlorid ein weißer Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. Eine alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Fällung.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{12}N_2Se,HCl$. Das Salz scheidet sich beim Verdampfen einer Lösung des Pseudoselenopyrins in konz. Salzsäure krystallinisch aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1250 g gaben 0,0630 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	12,34	12,40

Das Salz schmilzt bei 81° und zerfällt durch Wasser in seine Komponenten, indem sich das Pseudoselenopyrin in öligen Tropfen ausscheidet.

Platindoppelsalz $(C_{11}H_{12}N_2Se,HCl)_2PtCl_4$. Versetzt

Digitized by Google

man eine alkoholische Lösung des Pseudoselenopyrins mit einer 10prozentigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, so entsteht ein braungelber Niederschlag, der nach eintägigem Stehen krystallinisch wird.

0,1290 g gaben 0,0275 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	21,29	21,31

Das Doppelsalz sintert bei 147° zusammen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es ist in heißem Alkohol löslich.

Quecksilberchloridsalz, $C_{11}H_{12}N_2Se,HgCl_2$. Diese Verbindung scheidet sich nach Zusatz einer Quecksilberchloridlösung zu einer salzsauren Lösung des Pseudoselenopyrins als weißer Niederschlag ab und wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,3260 g gaben 0,1440 HgS.

	Ber.	Gef.
Hg	38,30	38,06

Es bildet weiße feine Nadeln und schmilzt bei 125°.

Salpetersaures Salz, $C_{11}H_{12}N_2Se,HNO_3$. Aus einer Lösung von Pseudoselenopyrin in verdünnter Salpetersäure scheidet sich dieses Salz beim Verdunsten krystallinisch aus und wird aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0,2425 g gaben 29 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	13,37	13,62

Es bildet weiße große Krystalle und wird durch Wasser zersetzt.

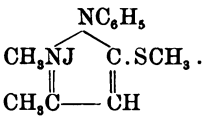
Silbernitratsalz, $C_{11}H_{12}N_2Se,AgNO_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine alkoholische Lösung des Pseudoselenopyrins mit einer konz. Lösung von Silbernitrat, bis kein Niederschlag mehr entsteht und krystallisiert aus Alkohol um.

0,1020 g gaben 0,0345 AgCl.

	Ber.	Gef.
Ag	25,65	25,45

Das Salz bildet feine weiße Nadeln und schmilzt bei 175—176°.

Digitized by Google



Jodmethylat, $CH_3NJ \quad C.SCH_3$ (mit NC_6H_5 oben, CH_3C—CH unten).

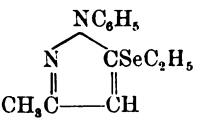
Jodmethyl verbindet sich mit dem Pseudoselenopyrin beim Erhitzen der Komponenten im Einschmelzrohr auf 110°. Man erhält so dieselbe bei 197° schmelzende Verbindung, die bei der Vereinigung von Selenopyrin mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur entsteht.

Jodäthylat, $C_{11}H_{12}N_2Se, C_2H_5J$. Die Verbindung wird ebenfalls durch Erhitzen der Komponenten im Einschmelzrohr auf 110° erhalten. Der braungefärbte Rohrinhalt wird in wenig Alkohol gelöst, die Lösung in Äther gegossen und der ausgeschiedene weiße pulverige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1405 g gaben 0,0799 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{17}N_2SeJ$	Gef.
J	31,20	30,73

Die Verbindung bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 185°. Bei der trocknen Destillation dieses Jodäthylates spaltet sich vorwiegend Jodmethyl neben wenig Jodäthyl ab, indem ein Äthylpseudoselenopyrin oder *1-Phenyl-3-methyl-5-äthylselenopyrazol*

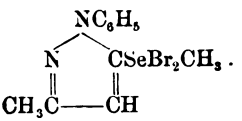


entsteht, das eine dem Pseudoselenopyrin sehr ähnliche, bei 182° unter 15 mm Druck siedende Flüssigkeit darstellt.

0,1279 g gaben 0,2521 CO_2 und 0,0642 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2Se$	Gef.
C	54,33	53,75
H	5,28	5,57

Dibromid des Pseudoselenopyrins.



Digitized by Google

Eine Lösung des Pseudoselenopyrins in Chloroform wird mit einem Überschuß von Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, versetzt, wobei Erwärmung eintritt, und dann das Chloroform verdunstet. Der zurückbleibende gelbbraune Körper wird auf einem Tonteller abgepreßt, in einem Exsiccator neben Paraffin getrocknet und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

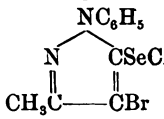
0,1525 g gaben 0,1401 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2SeBr_2$	Gef.
Br	38,90	39,01

Das Dibromid bildet sehr schöne, glänzende, rote Nadeln und schmilzt bei 110°. Es ist löslich in Alkohol und Chloroform, nicht in Wasser.

Ein entsprechendes *Dichlorid* wird beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Selenopyrins, aber mit viel geringerer Ausbeute, erhalten neben anderen, selenfreien Körpern. Es bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 128°. Eine *Jodverbindung* ließ sich nicht erhalten.

4-Monobrompseudoselenopyrin,



Erhitzt man das wie oben angegeben dargestellte, noch nicht umkrystallisierte Dibromid mit wäßriger Natriumcarbonatlösung, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure ein gelber, harziger Körper, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Blättchen liefert, die nur noch 1 At. Brom enthalten, das fest gebunden ist und nur nach Zerstörung der ganzen Substanz bestimmt werden kann.

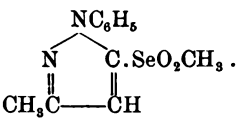
0,1455 g gaben 0,2140 CO_2 und 0,0406 H_2O.
0,1269 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.
0,1765 g „ 0,1005 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N_2SeBr$	Gef.
C	40,00	40,11
H	3,33	3,10
N	8,48	8,74
Br	24,24	24,19

Digitized by Google

Das 4-Monobromselenopyrin bildet sehr schöne, goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 147°. Es löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und entspricht völlig dem Monobrompseudothiopyrin, das direkt durch Einwirkung von Brom auf das Pseudothiopyrin in Chloroformlösung entsteht.[1]) Da bei diesem die 4-Stellung des Broms bewiesen ist, wird sie auch für die Selenverbindung wahrscheinlich.

Selenon des Pseudoselenopyrins,
1-Phenyl-3-methyl-5-dioxymethylselenopyrazol,



Zur Darstellung dieser Verbindung[2]) versetzt man eine Eisessiglösung des Pseudoselenopyrins mit einem Überschuß einer 30prozentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Nach einiger Zeit wird die Lösung mit Wasser verdünnt, unter guter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Flüssigkeit dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Selenon als weiße Krystallmasse, die aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert wird.

0,1115 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2N_2Se$	Gef.
N	9,89	10,24

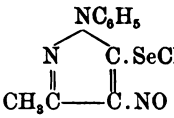
Das Selenon bildet lange, farblose Nadeln, schmilzt bei 126° und ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig leicht, in Wasser, wäßrigen Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich.

[1]) Diese Annalen **331**, 230 (1904).

[2]) Dieselbe wurde von Hrn. Langenkamp, im Anschluß an die 5-Selenonsäure des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolons (s. die vorh. Abh.) dargestellt.

Digitized by Google

4-Nitrosopseudoselenopyrin[1])



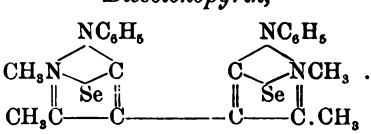
Die Nitrosoverbindung wurde durch Einleiten von nitrosen Gasen, wie man sie durch Zusatz von Salzsäure zu Natriumnitrit erhält, in eine durch Eis gekühlte salzsaure Lösung des Pseudoselenopyrins gewonnen. Die fast farblose Lösung färbt sich bei dem Einleiten der Gase hell-, später dunkelbraun, indem sich zugleich ein grasgrüner Körper abscheidet. Nach einstündigem Stehen wurde der allmählich zu einem dicken Brei angesammelte Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus absolutem Alkohol oder Essigester umkrystallisiert.

0,1042 g gaben 0,1804 CO_2 und 0,0363 H_2O.
0,1150 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}ON_3Se$	Gef.
C	47,08	47,22
H	3,95	3,89
N	15,02	14,89

Das 4-Nitrosopseudoselenopyrin bildet große, dunkelgrüne Krystalle, schmilzt ohne Zersetzung bei 117,5° und ist leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol und Essigester, nicht in Wasser oder verdünnten Säuren. Es gibt die Liebermannsche Reaktion

Bisselenopyrin,



Die Verbindung wird ganz wie das Selenopyrin unter Anwendung des oben angeführten Jodmethylates des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols erhalten, indem man die heiße, wäßrige Lösung desselben zu der Lösung

[1]) Dargestellt von Thomas von der Hagen, diese Annalen **352**, 193 Anmerk. 17 (1906).

Digitized by Google

des Kaliumhydroselenids in dem Apparat von Michaelis und Stein hinzufließen läßt. Das Bisselenopyrin scheidet sich dann nach kurzer Zeit in feinen Nadeln sehr voluminös und durch etwas freies Selen dunkelgefärbt aus und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gereinigt.

0,1160 g gaben 0,2255 CO_2 und 0,0502 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4Se_2$	Gef.
C	52,80	53,01
H	4,40	4,80

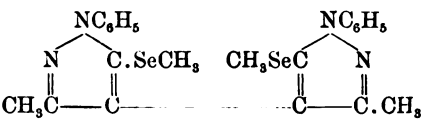
Das Bisselenopyrin bildet feine, hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 270—271°. Es ist leicht in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol löslich.

Mit Jodmethyl verbindet es sich leicht beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100°. Das aus Alkohol umkrystallisierte *Jodmethylat* bildet gelbe Nadeln, die in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind und bei 249° schmelzen.

0,1206 g gaben 0,0725 AgJ.

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_4Se_2J_2$	Gef.
J	32,39	32,42

Erhitzt man dasselbe im luftverdünnten Raum, so spaltet sich von demselben Jodmethyl ab, indem in dem Kolben eine dunkle Masse zurückbleibt, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle das *Bispseudoselenopyrin*,



ergibt.

0,1740 g gaben 0,3400 CO_2 und 0,0720 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4Se_2$	Gef.
C	52,80	53,29
H	4,40	4,59

Das Bispseudoselenopyrin bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 115° und löst sich leicht in Alkohol und unter Salzbildung in konz. Säuren.

Digitized by Google

Die Farbe des Dianisalacetons und des Dibenzalacetons;

von *Hans Stobbe.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 10. Februar 1914.)

In einer mit Richard Haertel[1]) ausgeführten Untersuchung ist gezeigt worden, daß $^n/_{32}$-Chloroformlösungen des Dianisalacetons und des Dibenzalacetons in 10 mm Dicke kontinuierliche Absorptionsbänder haben, von denen das erste bis $\lambda = 445\,\mu\mu$, das zweite nur bis $\lambda = 435\,\mu\mu$ reicht. Hieraus wurde gefolgert, daß das Dianisalaceton dunkler sei als das Dibenzalaceton.

Da nun die flachen, meist separat ausgebildeten Kryställchen des ersten Ketons gelblichweiß, die häufig zusammengewachsenen derberen Krystalle des zweiten Ketons gelb erscheinen, und da ferner die Farbintensität der Lösungen des Dianisalacetons mit der Natur des Lösungsmittels wechselt, glaubte Fritz Straus[2]) die von uns gezogenen Schlüsse über den Zusammenhang zwischen der Eigenfarbe und der Konstitution der beiden Verbindungen als bedingte hinstellen zu müssen, solange sie nicht durch Untersuchungen an anderen Lösungen gestützt seien.

Diese Kritik war die Veranlassung, die Spektra der beiden Ketone in drei verschiedenen Lösungen für möglichst viele Konzentrationen und für ein großes Spektralbereich einschließlich des Ultraviolett zu bestimmen.

Die Ketone wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des Dianisalacetons 129,5—130°, des Dibenzalacetons 112°. Die nicht zu verdünnten Lösungen *beider* Ketone sind deutlich gelb und fluorescieren blau-

[1]) Diese Annalen **370**, 100 (1909).
[2]) Diese Annalen **374**, 59 (1910).

Digitized by Google

grün. Die Absorptionsgrenzen für einige Konzentrationen sind aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

10 mm Schichtdicke einer	Konzentration	Absorptionsgrenzen des Dianisalacetons $1/\lambda$	Absorptionsgrenzen des Dibenzalacetons $1/\lambda$
Alkohollösung	$^n/_{10}$	2160	2320
	$^n/_{100}$	2250	2450
	$^n/_{1000}$	2340	2670
Ätherlösung	$^n/_{10}$	2200	2250
	$^n/_{100}$	2360	2540
	$^n/_{1000}$	2520	2820
Chloroformlösung	$^n/_{10}$	2200	2250
	$^n/_{100}$	2290	2450
	$^n/_{1000}$	2380	2700

Das Gesamtbild der Absorption für die verschiedensten Schichtdicken wird durch die umstehenden Figuren 1 u. 2 veranschaulicht, in denen die rechts und oberhalb der Kurven liegenden Flächen die absorbierten Spektralgebiete vorstellen.

Hiernach absorbieren beide Ketone bei höheren Konzentrationen, dem früheren Befund entsprechend, kontinuierlich; erst in ganz verdünnter Lösung tritt bei beiden ein tiefes Band auf. Die Kurven der Dianisalacetonlösungen sind durchweg weiter nach dem Gebiet der längeren Wellen verschoben, als die Kurven der korrespondierenden Dibenzalacetonlösungen. Die Lösungen des ersten Ketons absorbieren mehr und sind daher dunkler als die letzteren. Selbst bei einem Vergleich von Lösungen in verschiedenen Flüssigkeiten erreicht die dunkelste Dibenzalacetonlösung an Farbtiefe niemals die hellste gleichkonzentrierte Dianisalacetonlösung.

Die *Schmelzflüsse* der beiden Ketone sind bei Temperaturen von 130—150° dunkelgelb. Schon bei einer Schichtdicke von 10 mm besitzt die Dianisalacetonschmelze eine deutlich tiefere Farbnuance.

Digitized by Google

Aus allen diesen Tatsachen folgt, daß das Dianisalaceton dunkler ist als das Dibenzalaceton, daß die Oxymethylgruppe als p-Substituent der beiden Benzolkerne,

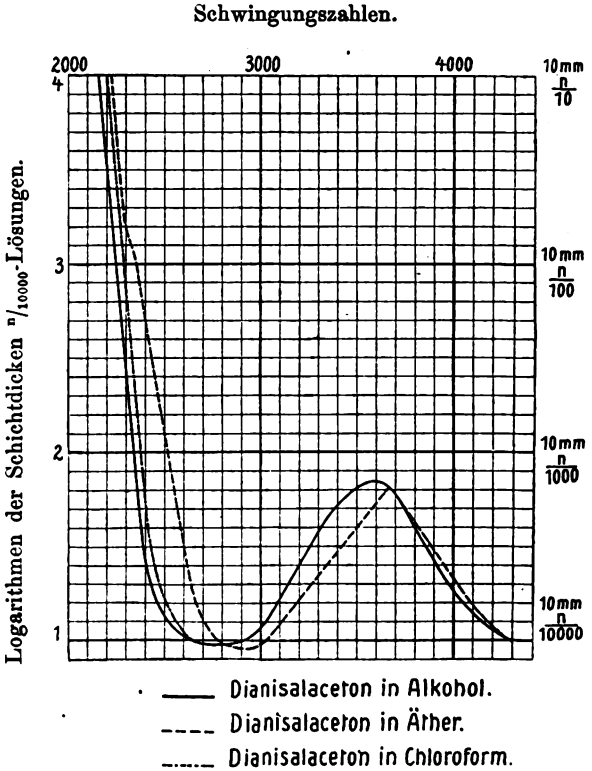


Fig. 1.

wie in sehr vielen anderen Fällen, *bathochrom* wirkt, und daß also der eingangs erwähnte Einwand des Hrn. Straus entkräftet ist.

Wir erkennen aus diesem Beispiel wiederum, daß bei nicht sehr krassen Differenzen ein Vergleich der Farben von Krystallen nur eine sehr unzulängliche Beurteilung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zuläßt. Die Ausbildung der Krystalle, Oberflächenerscheinungen,

Digitized by Google

pleochroitische Merkmale und etwaige Fluorescenz rufen Nuancen hervor, die die wahre Eigenfarbe chemischer Verbindungen recht wesentlich maskieren können.

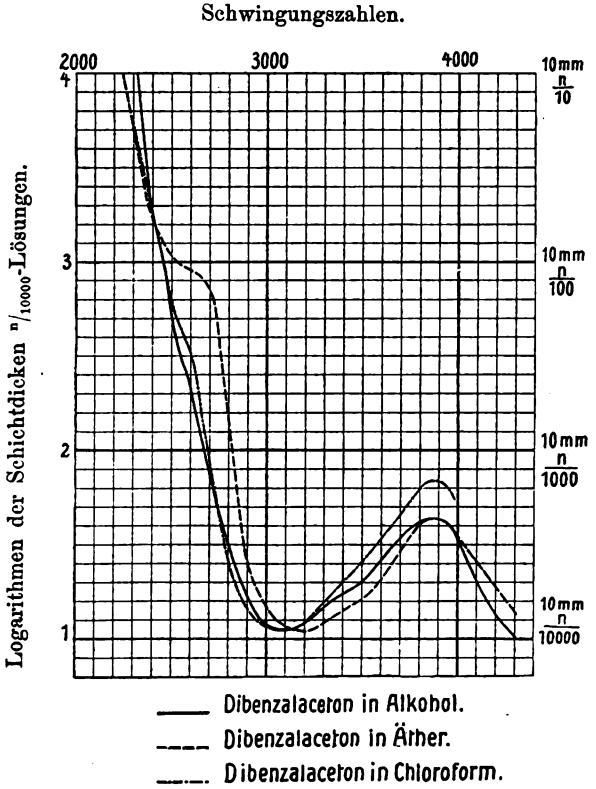


Fig. 2.

Hrn. Robert Nowak sage ich meinen besten Dank für die Aufnahme der Absorptionsspektren.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.

Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin;

von *K. Fries.*

[Zweite Mitteilung].[1])

(Eingelaufen am 18. Februar 1914.)

In der ersten Mitteilung wurde eine Anzahl einfacher Reaktionen geschildert, die, auf vergleichbare Derivate des Benzols und des Naphthalins angewandt, in den beiden Reihen zu grundverschiedenen Ergebnissen führen. Bei ihrer Übertragung auf bicyclische Verbindungen mit einem Benzolkern läßt der Verlauf der Reaktionen erkennen, ob der Sechskohlenstoffring sich in dem gleichen Zustand befindet, wie im Benzol oder ob er, durch die Kondensation mit dem zweiten Ring, eine Zustandsänderung erleidet, die der Verbindung ihren Platz neben dem Naphthalin anweist.

Für das *Azimidobenzol* und das *Pseudoazimidobenzol* kann man, auf Grund der bisherigen Befunde, auf eine überraschend große Übereinstimmung mit dem Naphthalin schließen. Ein Gegenstück zu diesen Verbindungen ist das *3,3-Diphenyl-2-cumaranon*, bei dem von einer solchen Analogie mit dem Naphthalin nichts mehr zu entdecken ist. Die zum Vergleich benutzten Reaktionen verlaufen hier genau so, wie bei den Verbindungen des Benzols.

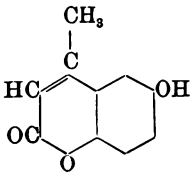
In dieser zweiten Mitteilung wird über Versuchsergebnisse berichtet, die in der Reihe den Cumarins und der des Indazols gewonnen wurden.

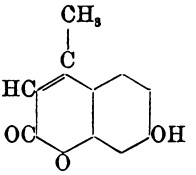
Als Ausgangsverbindungen dienten das *6-Oxy-* und

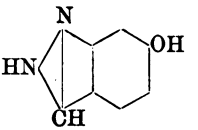
[1]) Erste Mitteilung, diese Annalen **389**, 305 (1912).

Digitized by Google

das *7-Oxy-[4-methyl-cumarin]* und weiter das *6-Oxy-indazol*[1]), die formal alle dem *β-Naphthol* vergleichbar sind:







Eine wirkliche Übeinstimmung mit dem *β*-Naphthol, so wie sie sich bei dem *β-Oxy-N-phenyl-pseudoazimidobenzol* und dem *β-Oxy-phenyl-azimidobenzol* in vollkommenster Weise zu erkennen gibt, zeigt keine dieser bicyclischen Verbindungen.

Die beiden Oxyderivate des Methylcumarins verhalten sich ganz so, wie vergleichbare Oxyverbindungen der Benzolreihe. Nur darin macht sich noch ein Anklingen an die Eigenschaften des *β*-Naphthols bemerkbar, daß bei Substitutionen der erste Substituent die der Hydroxylgruppe benachbarte *α*-Stellung aufsucht, was bei dem schon erwähnten *Oxy-diphenylcumaranon* auch nicht mehr der Fall ist.

Das *Oxy-indazol* nimmt, wie in der ersten Mitteilung schon angedeutet wurde, eine Mittelstellung ein, insofern als einzelne Reaktionen bei ihm in zwei Richtungen verlaufen, einmal so wie beim *β*-Naphthol, dann aber gleichzeitig auch so, wie bei Phenolen der Benzolreihe.

Wie Versuche zeigen, über deren Ergebnis demnächst berichtet wird, rückt das dem *Indazol* isomere *Benzimidazol* noch weiter vom Naphthalin ab. Es steht demselben kaum näher als das Cumarin.

Eine Deutung der gewonnenen Ergebnisse soll erst versucht werden, wenn ein größeres Vergleichsmaterial

[1]) Ich habe mich davon überzeugt, daß der in der ersten Mitteilung gemachte Vorschlag, die Bezifferung der ringbildenden Atome in den dem Naphthalin ähnlichen bicyclischen Verbindungen so vorzunehmen, daß man mit der Zählung im Benzolkern beginnt, aus mancherlei Gründen unzweckmäßig ist. Von jetzt ab benutze ich die in den „Berichten" übliche Numerierung.

Digitized by Google

gesammelt ist. Nur das eine sei jetzt schon bemerkt, daß die Besonderheiten, die bei allen in der ersten Mitteilung geschilderten Reaktionen in der Reihe des Naphthalins gegenüber der des Benzols hervortreten, eine einfache und klare Deutung erfahren, wenn man den Betrachtungen die Naphthalinformel von Erlenmeyer sen. zugrunde legt, und wenn man weiterhin die seit langem von vielen Forschern vertretene Annahme als richtig unterstellt[1]), daß die Einwirkung von Halogenen, Salpetersäure, salpetriger Säure und dergleichen auf Phenole so verläuft, daß diese Agenzien sich zunächst an die doppelte Bindung (oder an das System konjugierter Doppelbindungen) anlagern, an der die Hydroxylgruppe steht, worauf dann durch Abspaltung von H_2O, HCl und so fort die endgültigen Reaktionsprodukte entstehen.

Ähnlichkeit mit dem Naphthalin darf man hiernach bei solchen bicyclischen Verbindungen erwarten, bei denen das mit einem Benzolkern kondensierte Ringsystem nur dann in einem stabilen Zustand ist, wenn die den beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind, was zur Folge hat, daß eine Verschiebung der Bindungen im Benzolkern erschwert ist, ganz so wie man es auch beim Naphthalin annehmen muß.

Es ist hiernach recht wohl möglich, daß die gleiche Beeinflussung, wie sie in manchen Fällen durch die Angliederung eines zweiten Ringes an den Benzolkern hervorgerufen wird, auch bei dem Ersatz von Kernwasserstoffatomen durch bestimmte Gruppen hervortritt. Die Erforschung des *o-Divinylbenzols* oder ähnlicher Verbindungen könnte, in bezug hierauf, manches Interessante bieten.

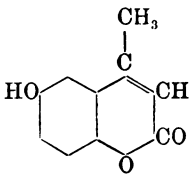
[1]) Vgl. auch Kurt H. Meyer und S. Lenhardt, diese Annalen **398**, 66 (1913).

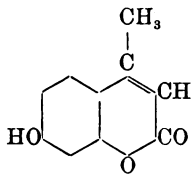
Digitized by Google

VI. Untersuchungen in der Reihe des Cumarins;

von *K. Fries* und *H. Lindemann.*

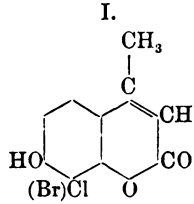
Wie schon eingangs erwähnt wurde, nahm die Untersuchung ihren Ausgang von dem *6-Oxy-* und dem *7-Oxy-4-methylcumarin* (*β*-Methylumbelliferon):



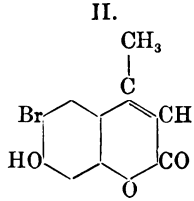


Die Einwirkung von Chlor und von Brom auf das *7-Oxy-4-methylcumarin* führt zunächst zu Monohalogenderivaten (I), in denen das Halogen die dem Pyronring benachbarte Orthostellung zur Hydroxylgruppe einnimmt, was für die Bromverbindung bewiesen wurde und darum auch für die Chlorverbindung ohne weiteres angenommen werden darf. Die für das Bromierungsprodukt von vornherein noch in Frage kommende Formel II ist auszuschließen, denn wir fanden, daß das aus *4-Bromresorcin* und Acetessigester entstehende Brommethylumbelliferon, dem man die Formel II geben muß, verschieden ist von der bei der Bromierung des Methylumbelliferons entstehenden Verbindung, die darum durch die Formel I auszudrücken ist.

I.



II.



Auch das bei der Nitrierung des Methylumbelliferons zuerst entstehende Nitroumbelliferon enthält die Nitro-

Digitized by Google

gruppe in 8-Stellung. v. Pechmann und Obermiller[1]) haben das bereits festgestellt, sie erhielten bei der Spaltung mit Ammoniak *2-Nitroresorcin.* Wir können als weiteren Beweis hierfür die Beobachtung anführen, daß das durch Reduktion des Nitroumbelliferons entstehende Amidoumbelliferon identisch ist mit dem aus *2-Amidoresorcin* und Acetessigester erhältlichen Kondensationsprodukt.

Die Tatsache, daß der zuerst eintretende Substituent die Stelle zwischen der Hydroxylgruppe und dem zweiten Ring bevorzugt, dürfte auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein, die beim *β-Naphthol*, beim *β-Oxyphenylazimidobenzol* und anderen die gleiche Regelmäßigkeit bedingt. Wäre der Benzolring durch den angegliederten Pyronring unbeeinflußt, dann müßte man erwarten, daß gerade die 6-Stellung bei Substitutionen bevorzugt würde. Denn im Resorcin werden zunächst vornehmlich die Stellen 4 und 6 aufgesucht und dann erst der Platz zwischen den Hydroxylgruppen. Und ganz entsprechend ist es beim 3,3-Diphenyl-2-cumaranon.[2])

Auf diesen einen Fall blieb im weiteren Verlauf der Untersuchung die Analogie zwischen Cumarin- und Naphthalinderivaten beschränkt. So wird z. B. bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf das *Monochlormethylumbelliferon* (I) nicht unmittelbar ein Ketochlorid gebildet, wie das bei der Chlorierung des *α-Chlor-β-naphthols* der Fall ist, es tritt vielmehr weitere Substitution ein unter Bildung eines *Dichlor-* und eines *Trichlormethylumbelliferons* (III und IV). Dann erst erfolgt Addition des Halogens, und zwar erhält man ein Hexachlorketochlorid $C_{10}H_4O_3Cl_6$,

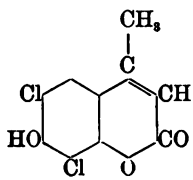
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 668 (1901).

[2]) Hieraus allein folgt schon, daß die Anschauungen, die Obermiller [Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, 39 (1914)] entwickelt, um die eigenartige Substitutionsregelmäßigkeit beim Umbelliferon zu erklären, nicht zutreffend sein können. Nach Obermiller müßte sich das *3,3-Diphenyl-2-cumaranon* bei der Nitrierung genau so verhalten, wie das Umbelliferon. Das ist aber gerade nicht der Fall.

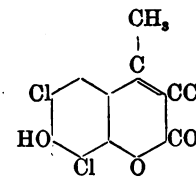
Digitized by Google

das bei der Reduktion dasselbe Trichlorumbelliferon liefert, das auch unmittelbar durch Chlorierung entsteht. Diesem Trichlorderivat muß man die Formel IV geben, denn es wird mit starken Alkalien in die *Dichloroxymethylcumarilsäure* (IVa) verwandelt. Dem Hexachlorketochlorid kommt hiernach die Formel V zu. Es ist auffällig, daß sich aus dem Ketochlorid sehr schwer Salzsäure abspalten läßt, während die isomere Verbindung aus dem *6-Oxy-4-methylcumarin* (XIV) gerade dadurch ausgezeichnet ist, daß sie außerordentlich leicht Salzsäure verliert, wobei sie in ein Pentachlorketochlorid (XVI) übergeht.

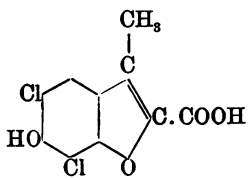
III.



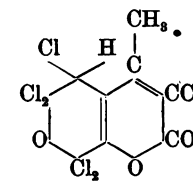
IV.



IVa.



V.



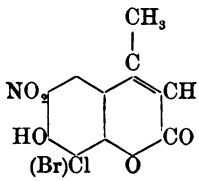
Auch das Verhalten des *Monochlor-* und *Monobrommethylumbelliferons* gegen Salpetersäure zeugt für die tiefgehende Verschiedenheit, die zwischen Umbelliferon und β-Naphthol besteht. Wie bei entsprechenden Phenolen mit freier Orthostellung, entstehen Substitutionsprodukte, *Nitrochlor-* und *Nitrobrom-β-methylumbelliferron* (VI). Die Bildung eines Nitrohalogenketons oder eines Chinons, wie in der Naphthalinreihe, tritt hier auch nebenher nicht ein.

Daß das Trichlorumbelliferon IV, ähnlich dem α,β-Dichlor-β-naphthol, durch Salpetersäure zu einem Orthochinon (VII) oxydiert wird, darf, aus Gründen, die in der ersten Mitteilung erörtert wurden, nicht als Beweis

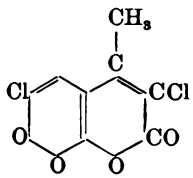
Digitized by Google

für eine besondere Analogie zwischen den diesen Verbindungen zugrunde liegenden Ringsystemen gelten.

VI.

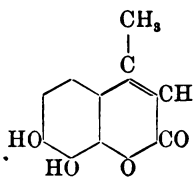


VII.

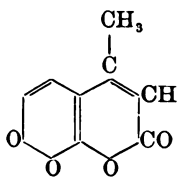


Das *Dichlor-methyl-o-cumarinchinon* (VII) ist durch seine große Veränderlichkeit ausgezeichnet, jedenfalls ist es noch weniger beständig, als die entsprechende halogenfreie Verbindung IX, die aus dem *β-Methyldaphnetin* (VIII) durch Oxydation mit Bleisuperoxyd[1]) in Eisessig- oder in Acetonlösung entsteht.

VIII.



IX.



Die Leichtigkeit, mit der diese o-Chinone reduziert werden, ist vor allem auffällig. So erleidet das prächtig krystallisierende *4-Methyl-7,8-cumarinchinon* (IX) beim Kochen mit Alkohol, mit Eisessig und Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd, bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und bei der Einwirkung von Laugen Umwandlungen, die in allen Fällen zur Hauptsache zum *β-Methyldaphnetin* führen.

Wenn sich bei dem *β-Methylumbelliferon,* abgesehen von der zuerst erwähnten Substitutionsregelmäßigkeit, keine Ähnlichkeit mit dem β-Naphthol entdecken ließ, so durfte das damit nicht auch ohne weiteres für das stellungsisomere *6-Oxy-4-methylcumarin* gefolgert werden. Denn formal steht dieses dem β-Naphtol näher als das Umbelliferon, wie ein Blick auf die Formeln zeigt.

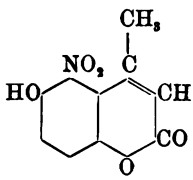
[1]) Zincke und Fries, diese Annalen **325**, 86 (1902).

Digitized by Google

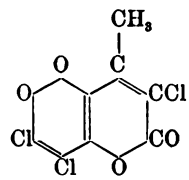
Wir fanden aber, daß das *6-Oxymethylcumarin* gegenüber der 7-Oxyverbindung keine Unterschiede zeigt soweit es sich um die hier erörterten Fragen handelt. Mit dem β-Naphthol stimmt es auch nur noch in einer Hinsicht überein, nämlich in der Wahl des Platzes, den bei Substitutionen der zuerst eintretende Substituent einnimmt; er bevorzugt wieder die α-Stellung.

Bei der Nitrierung entsteht also zunächst das *5-Nitro-6-oxy-4-methylcumarin* (X). Beweisen ließ sich das folgendermaßen: Die Reduktion der Nitroverbindung ergibt ein Amidooxymethylcumarin, das durch Behandlung mit Chlor gleichzeitig Substitution und Oxydation erleidet, es entsteht das später beschriebene *3,7,8-Trichlor-4-methyl-5,6-cumarinchinon* (XI). Das ist aber nur dann möglich, wenn die Nitrogruppe die 5-Stellung einnimmt.[1])

X.



XI.



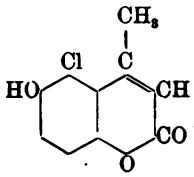
Hiernach darf man nicht daran zweifeln, daß bei der Chlorierung des *6-Oxy-4-methylcumarins* das zuerst eintretende Halogenatom ebenfalls die dem Hydroxyl benachbarte α-Stellung besetzt. Dem hierbei entstehenden Chloroxymethylcumarin wird man also die Formel XII geben. Bei der weiteren Einwirkung des Halogens geht es, ganz so wie die entsprechende Umbelliferonverbindung, in das *5,7-Dichlor-4-methyl-6-oxycumarin* XIII über, während ein Ketochlorid entstehen müßte, nähme die Reaktion denselben Verlauf wie in der Naphthalinreihe.

---

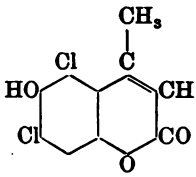
[1]) W. Borsche, der die Nitroverbindung zuerst darstellte, formulierte sie, unter Vorbehalt, als *7-Nitro-6-oxy-4-methylcumarin.* Ber. d. d. chem. Ges **40**, 2733 (1907).

Digitized by Google

XII.



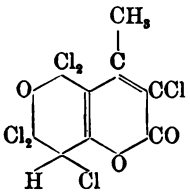
XIII.



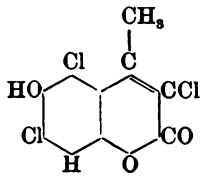
Wird das *6-Oxy-4-methylcumarin* erschöpfend chloriert, dann erhält man ein farbloses Hexachlorketochlorid $C_{10}H_4O_3Cl_6$, aus dem sich sehr leicht 1 Mol. Salzsäure abspalten läßt. Dabei geht es in ein kräftig gelb gefärbtes Pentachlorketochlorid $C_{10}H_3O_3Cl_5$ über, dem die Formel XVI zukommt, da es bei der Reduktion das *3,5,6,7-Tetrachlor-4-methyl-6-oxycumarin* (XVII) liefert.

Der Hexachlorverbindung wird man darum die Formel XIV zuweisen, die auch die Tatsache verstehen läßt, daß das Hexachlorid bei der Reduktion ein Gemisch von Trichlor- und Tetrachlormethyloxycumarin gibt. Das Trichlorderivat XV, das zur Hauptsache gebildet wird, ist das wahre Reduktionsprodukt des Hexachlorketochlorids, während die Tetrachlorverbindung ihre Entstehung dem Pentachlorketochlorid verdankt, das sich nebenher durch Abspaltung von Salzsäure bildet.

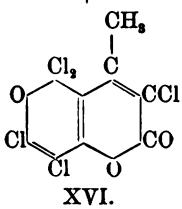
XIV.



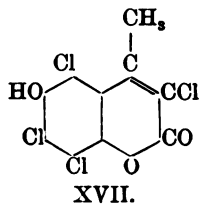
XV.



XVI.



XVII.



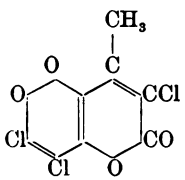
Bei der Betrachtung der Formeln XIV und XVI

Digitized by Google

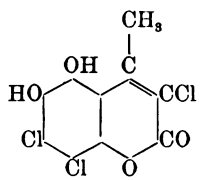
wird es ohne weiteres verständlich, weshalb das Pentachlorid, im Gegensatz zur Hexachlorverbindung, Farbe besitzt, es ist ein Chinonabkömmling.

Starke Salpetersäure oxydiert das Tetrachloroxymethylcumarin (XVII) zu dem *3,7,8-Trichlor-4-methyl-5,6-cumarinchinon* (XVIII), aus dem durch Reduktion das *3,7,8-Trichlor-4-methyl-5,6-dioxycumarin* (XIX) gewonnen wird. Von vornherein war es nicht sicher, ob in dem Oxydationsprodukt ein Derivat des *5,6-* oder des *6,7-Cumarinchinons* vorliegt. Erst durch die Darstellung des *3,5,8-Trichlor-4-methyl-6,7-cumarinchinons* wurde die zweite Möglichkeit ausgeschlossen; dieses Chinon hat ganz andere Eigenschaften, wie das in Frage stehende.

XVIII.



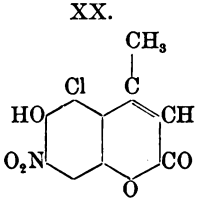
XIX.



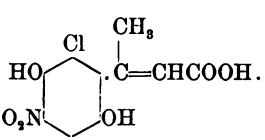
Aus dem *5-Chlor-4-methyl-6-oxycumarin* (XII) wird durch Einwirkung von Salpetersäure kein Chinon und auch kein Nitrochlorketon erhalten, sondern ausschließlich das *4-Methyl-5-chlor-6-oxy-7-nitrocumarin* (XX). Man vermißt also auch hierbei jede Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Naphthalinderivat.

Die Nitroverbindung bildet schon mit kalten, wäßrigen Alkalien äußerst leicht tiefblaue Salze der *2,5-Dioxy-4-nitro-6-chlor-β-methylzimtsäure* (XXI).

XX.



XXI.

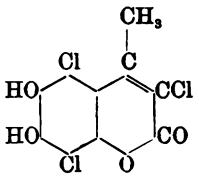


Auf Grund der bisher gewonnenen Ergebnisse konnte man erwarten, daß das *4-Methyl-6,7-dioxycumarin* (β-Me-

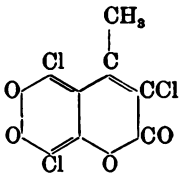
Digitized by Google

thyläsculetin) sich wie ein echtes Brenzcatechinderivat verhält, daß es sich also, im Gegensatz zu dem ihm äußerlich entsprechenden *2,3-Dioxynaphthalin*, unmittelbar zu einem Orthochinon oxydieren läßt. Das ist in der Tat der Fall. Wenn auch das 6,7-Cumarinchinon selbst nicht rein erhalten wurde, so doch ein Chlorderivat desselben, das *3,5,8-Trichlor-4-methyl-6,7-cumarinchinon* (XXIII). Es entsteht durch Oxydation des *3,5,8-Trichlor-4-methyl-6,7-dioxycumarins* (XXII) mittelst Salpetersäure und wird durch Reduktion in die Dioxyverbindung zurückverwandelt.

XXII.



XXIII.



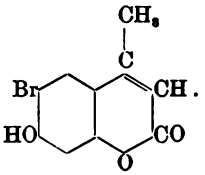
Die Trichlordioxyverbindung (XXII) wird durch Reduktion eines Ketochlorids erhalten, das bei der erschöpfenden Chlorierung des β-Methyläsculetins als dickflüssiges Öl entsteht.

Vor den entsprechenden Derivaten des 5,6- und des 7,8-Cumarinchinons (XI und VII) ist das Trichlormethyl-6,7-cumarinchinon (XXIII) durch eine viel tiefere Färbung ausgezeichnet; die Krystalle erscheinen fast schwarz, gepulvert ist es tief braunrot gefärbt.

Experimenteller Teil.

I. Verbindungen, die sich vom 4-Methyl-7-oxycumarin (β-Methylumbelliferon) ableiten.

4-Methyl-6-brom-7-oxycumarin,



Eine Lösung von 19 g *4-Bromresorcin* und 13 g Acetessigester läßt man in 150 g gut gekühlte Schwefel-

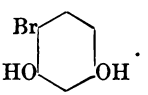
Digitized by Google

säure eintropfen. Das Ganze bleibt etwa 12 Stunden stehen und wird dann auf Eis gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt zunächst ölig ausscheidet, nach mehrstündigem Stehen wird es aber krystallin. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus Alkohol um. Kleine Täfelchen, die bei 284° schmelzen; in Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Mit kohlensaurem und mit ätzendem Alkali entsteht ein im Überschuß des Alkalis schwer lösliches, gelbes Salz, dessen verdünnt wäßrige Lösung bläulich fluoresciert. Dem Kondensationsprodukt scheint eine schwer entfernbare Beimengung anzuhaften, denn wir fanden trotz wiederholter Reinigung den Bromgehalt stets etwas zu gering.

0,1349 g gaben 0,0968 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3Br$	Gef.
Br	31,35	30,77

4-Bromresorcin,



Das für die Darstellung des vorher beschriebenen Brommethylumbelliferons nötige *4-Bromresorcin* läßt sich aus dem Resorcin unmittelbar durch Bromierung mit der berechneten Menge Brom nicht leicht gewinnen, es entstehen gleichzeitig höher bromierte Produkte. Resorcinmonobenzoat[1]) liefert dagegen leicht ein Monobromderivat, das durch Verseifung in das Bromresorcin übergeführt wird.

Zu einer bei Wasserbadtemperatur hergestellten Lösung von 214 g Resorcinmonobenzoat in der eben erforderlichen Menge Eisessig läßt man unter kräftigem Rühren in dünnem Strahl eine Mischung aus 160 g Brom und 80 ccm Eisessig fließen.

Ein großer Teil des Reaktionsproduktes fällt bei längerem Stehen krystallisiert aus, der Rest auf vor-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 753 (1911).

Digitized by Google

sichtigen Zusatz von Wasser. Durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol oder aus Eisessig läßt sich das *Benzoat* reinigen. Man erhält es so in Nadeln, die bei 165° schmelzen. In Wasser ist es schwer, in Alkohol sehr leicht löslich, auch Sodalauge löst leicht.

0,1855 g gaben 0,1180 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_9O_3Br$	Gef.
Br	27,27	27,17

Das bei 165° schmelzende Benzoat ist das Hauptprodukt der Bromierung. Daneben entsteht noch eine leichter lösliche, niedriger schmelzende Verbindung, die aber nicht näher untersucht wurde. Wahrscheinlich ist es, daß, wie bei der Nitrierung des Benzoats, in 4- und in 6-Stellung (OH = 1) Substitution erfolgt. Welche von den beiden möglichen Brombenzoaten in dem hier beschriebenen Bromierungsprodukt vorliegt, wurde nicht entschieden. Beide müssen bei der Verseifung das 4-Bromresorcin liefern.

Verseifung. Das Benzoat wird in einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und konz. Salzsäure in Lösung gebracht und die Flüssigkeit 10 Stunden im Sieden gehalten. Dann wird mit überhitztem Wasserdampf Alkohol und Benzoesäureester verjagt und aus der zurückbleibenden erkalteten Lösung das Bromresorcin ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers unterwirft man das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum. Der Hauptteil geht unter 12 mm Druck bei 155° über. Die farblose Flüssigkeit ist stark hygroskopisch. Auch nach wiederholter Destillation im Vakuum konnten wir die wasserfreie Verbindung nicht erhalten.

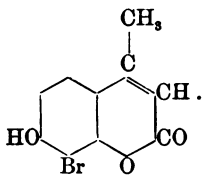
0,3738 g gaben 0,3477 AgBr.
0,1747 g „ 0,1649 AgBr.
0,1659 g „ 0,1559 AgBr.

	Ber. für $C_6H_5O_2Br.{}^1/_2H_2O$	Gef.		
Br	40,39	39,57	40,17	39,99

Digitized by Google

Aus der zähflüssigen Masse scheiden sich bei längerem Stehen feine Krystalle ab, die wahrscheinlich einer wasserreicheren Form angehören.

4-Methyl-8-brom-7-oxycumarin,

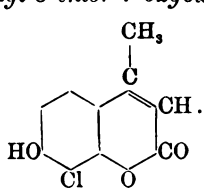


1,76 g β-Methylumbelliferon löst man in der gerade erforderlichen Menge siedenden Eisessigs und fügt zur Lösung eine Mischung aus 1,6 g Brom und 3 ccm Eisessig. Das Bromierungsprodukt scheidet sich krystallin aus. In Eisessig ist es ziemlich schwer löslich, noch weniger in Benzol. Aus Alkohol läßt es sich bequem umkrystallisieren. Feine Nädelchen vom Schmelzp. 204°. Mit Alkalien bildet es gelbe Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach bläulich.

0,1835 g gaben 0,1370 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3Br$	Gef.
Br	31,35	31,77

4-Methyl-8-chlor-7-oxycumarin,



In eine bei Wasserbadtemperatur hergestellte Lösung von 20 g β-Methylumbelliferon in Eisessig leitet man einen langsamen Chlorstrom, den man aus 7,45 g Kaliumpermanganat mittelst konz. Salzsäure entwickelt. Die Monochlorverbindung scheidet sich beim Erkalten größtenteils ab. Sie ist in Benzol schwer löslich, mäßig in Eisessig. Leichter löst sie sich in heißem Alkohol, aus dem

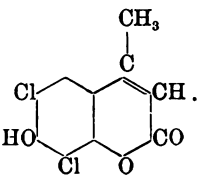
Digitized by Google

sie sich beim Erkalten in Nadeln ausscheidet, die bei 195° schmelzen. Bildet hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Alkalisalze.

0,1881 g gaben 0,1276 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3Cl$	Gef.
Cl	16,84	16,77

4-Methyl-6,8-dichlor-7-oxycumarin,



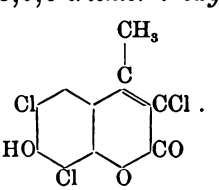
Man verfährt wie bei der Darstellung der Monochlorverbindung, verwendet aber die doppelte Menge Kaliumpermanganat. Das Dichlormethylumbelliferon wird am besten aus Alkohol umkrystallisiert. In Eisessig ist es schwerer löslich, in Benzol schwer. Längliche Tafeln. die bei 240° schmelzen.

0,1563 g gaben 0,1809 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3Cl_2$	Gef.
Cl	28,95	28,91

Mit kohlensauren und mit ätzenden Alkalien entsteht ein gelbes Alkalisalz, das sich in reinem Wasser leicht löst, die Lösung zeigt starke Blaufluorescenz. Daß ein Dichlorsubstitutionsprodukt vorliegt und kein Ketochlorid, folgt einmal daraus, daß die Verbindung aus Jodkalium kein Jod frei macht, und weiter daraus, daß sie aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird.

4-Methyl-3,6,8-trichlor-7-oxycumarin,



Digitized by Google

Leitet man in eine bei Wasserbadtemperatur gesättigte Lösung von *β-Methylumbelliferon* langsam Chlor im Überschuß ein, dann scheiden sich weiße, glänzende Krystallblättchen oder derbe lanzettenförmige Krystalle aus, auf die das Chlor nicht leicht weiter einwirkt. Die Krystalle bestehen zur Hauptsache aus dem Trichlor-β-methylumbelliferon, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhalten wird. Bequemer erhält man die Trichlorverbindung durch Reduktion des nachher beschriebenen Ketochlorids mittelst Zinnchlorür in Eisessiglösung. Schmelzp. 268°. In Eisessig mäßig löslich, noch weniger in Alkohol, schwer in Benzol und in Benzin.

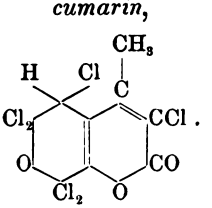
0,2142 g gaben 0,3276 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_5O_3Cl_3$	Gef.
Cl	38,01	37,81

Die Trichlorverbindung macht aus Jodkalium kein Jod frei, sie ist also sicher kein Ketochlorid. Mit Soda bildet sich ein im Überschuß der Lauge schwer lösliches, kräftig gelb gefärbtes Natronsalz, das von reinem Wasser leicht aufgenommen wird.

Die Verteilung der drei Chloratome auf die beiden Kerne folgt aus dem, unter dem Einfluß starker Alkalien erfolgenden Übergang in die nachher beschriebene *Dichloroxymethylcumarilsäure.*

4-Methyl-3,5,6,6,8,8-hexachlor-7-keto-5,6,7,8-tetrahydrocumarin,



In eine warme Lösung von Methylumbelliferon in Eisessig, die nicht zu konzentriert sein darf, leitet man einen raschen Chlorstrom und läßt während des Einleitens die Lösung erkalten. Die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit läßt man 2 Tage stehen und stellt die klare

Digitized by Google

Lösung dann zum Verdunsten an einen gut ziehenden Abzug. Das hinterbleibende Ketochlorid wird nach dem Abpressen auf Ton aus wenig Eisessig umkrystallisiert Prismatische Krystalle, die bei 186° schmelzen. In Eisessig ziemlich leicht löslich, ebenso in Benzin. In Benzol leicht löslich.

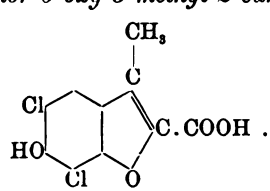
0,2162 g gaben 0,4821 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4O_3Cl_6$	Gef.
Cl	55,29	55,13

Das Hexachlorid macht aus Jodkalium Jod frei. Von kaltem wäßrigen Alkali wird es nur langsam angegriffen; erwärmt man es damit, dann geht es allmählich mit gelblichbrauner Farbe in Lösung. Säuren fällen aus dieser Lösung schmutziggraue, amorphe Flocken. Durch Reduktion seiner Eisessiglösung mit Zinnchlorür geht das Ketochlorid in das vorher beschriebene *4-Methyl-3,6,8-trichlor-7-oxycumarin* über.

Kocht man die Eisessiglösung des Ketochlorids mit der Lösung einer äquimolekularen Menge Natriumbicarbonat in Eisessig, dann tritt erst nach langem Kochen Verfärbung und Abscheidung von Natriumchlorid ein. Auch nach zweistündigem Erhitzen ist ein großer Teil des Ketochlorids noch unverändert. Die Umsetzung scheint auch nicht einfach zu verlaufen, das Reaktionsprodukt hat schlechte Eigenschaften.

5,7-Dichlor-6-oxy-3-methyl-2-cumarilsäure,



Das vorher beschriebene Trichlormethylumbelliferon kocht man 4 Stunden lang mit 15 Tln. 33 prozentiger Kalilauge, fällt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und krystallisiert es aus verdünnter Essigsäure ($^2/_1$n) unter Zusatz von Tierkohle um. Nochmals aus Eisessig um-

Digitized by Google

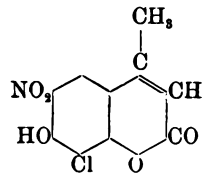
krystallisiert erhält man die Säure in Nädelchen, die unter Kohlendioxydspaltung bei 268° schmelzen.

0,1034 g gaben 0,1140 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4Cl_2$	Gef.
Cl	27,17	27,26

Daß es sich wirklich um eine Cumaroncarbonsäure handelt, geht aus dem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure hervor. Beim schwachen Erwärmen damit wird sie mit prächtig violetter Farbe gelöst, nach einiger Zeit wird die Farbe tiefblau.

4-Methyl-6-nitro-8-chlor-7-oxycumarin,



Zu einer Lösung von 3 g des Chlormethylumbelliferons in der gerade erforderlichen Menge siedenden Eisessigs setzt man 1 ccm Salpetersäure (1,4). Die beim Abkühlen sich ausscheidende Nitroverbindung wird zur Reinigung nochmals aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet lange, flache prismatische Krystalle und schmilzt bei 225°.

0,0669 g gaben 0,0378 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_5NCl$	Gef.
Cl	13,88	13,97

Das mit Soda oder Natronlauge entstehende gelbrote Natronsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure die unveränderte Nitroverbindung zurückerhalten.

4-Methyl-8-brom-6,?-dinitro-7-oxycumarin.

Wird die siedende Eisessiglösung des *4-Methyl-8-brom-7-oxycumarins* mit Salpetersäure 1,4 im Überschuß versetzt, dann tritt stürmische Reaktion ein und beim Abkühlen scheiden sich derbe, gelbe prismatische Kry-

Digitized by Google

stalle aus, die zur Reinigung nochmals aus Eisessig umkrystallisiert werden.

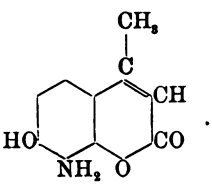
Die Verbindung schmilzt zwischen 236° und 239°. In Eisessig ist sie reichlich löslich, weniger in Alkohol und in Benzol. Sie bildet gelbe Alkalisalze, die sich in reinem Wasser leicht lösen.

0,2330 g gaben 0,1247 AgBr.
0,1852 g „ 13,75 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_5O_7N_2Br$	Gef.
Br	23,17	22,78
N	8,12	8,41

Daß die eine der Nitrogruppen die Stellung 6 einnimmt ist zweifellos. Welchen Platz die zweite Nitrogruppe besetzt, ob 3 oder 5, ist nicht entschieden.

4-Methyl-8-amido-7-oxycumarin,



Diese Verbindung haben Pechmann und Obermiller[1]) bereits aus einem Nitroumbelliferon durch Reduktion gewonnen, das bei der Nitrierung des Umbelliferons entsteht.

Wir haben die Verbindung durch Kondensation von 2-Amidoresorcin mit Acetessigester dargestellt und damit einen weiteren Beweis für die 8-Stellung der Amidogruppe erbracht.

1 g salzsaures 2-Amidoresorcin wird mit 0,65 g Acetessigester gemischt und unter Kühlung mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 20 Stunden wird mit starkem Ammoniak genau neutralisiert und das sich ausscheidende Kondensationsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße Nadeln, die bei 269° schmelzen. In seinen Eigenschaften stimmt das Amido-

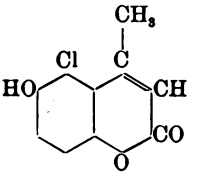
[1]) a. a. O.

Digitized by Google

umbelliferon völlig mit der von Pechmann und Obermiller beschriebenen Verbindung überein.

II. Verbindungen, die sich vom 4-Methyl-6-oxycumarin herleiten.

4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin,



17,6 g *4-Methyl-6-oxycumarin* werden im Wasserbad mit Eisessig in Lösung gebracht und dann Chlor in die Flüssigkeit eingeleitet, das man aus 6,4 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt. Schon aus der warmen Lösung scheidet sich das Chlorierungsprodukt aus. Man reinigt es durch Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem es in großen prismatischen Krystallen erhalten wird, die nicht ohne Zersetzung zwischen 195° und 201° schmelzen.

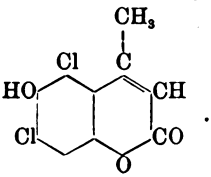
Aus Alkohol, in dem sich die Monochlorverbindung wie in Eisessig nur mäßig löst, krystallisiert sie in feinen, langen Nadeln, die bei längerem Stehen sich in die derben Prismen umwandeln.

0,1363 g gaben 0,0942 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3Cl$	Gef.
Cl	16,84	17,09

Mit Alkalien, auch kohlensauren, bildet die Verbindung gelbe Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

4-Methyl-5,7-dichlor-6-oxycumarin,



Man verfährt wie bei der Darstellung der Monochlorverbindung, verwendet aber die doppelte Menge Kaliumpermanganat.

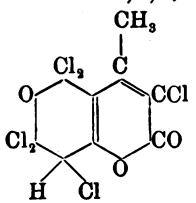
Digitized by Google

Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig und Alkohol, in denen das Dichlorderivat noch etwas schwerer löslich ist als die Monochlorverbindung. Prismatische Krystalle, die bei 246° schmelzen. Bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Alkalisalze.

0,1756 g gaben 0,2021 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3Cl_2$	Gef.
Cl	28,94	28,46

4-Methyl-
3,5,5,7,7,8-hexachlor-6-keto-5,6,7,8-tetrahydrocumarin,



Man verteilt 20 g fein gepulvertes *4-Methyl-6-oxycumarin* in 50 ccm Eisessig und leitet Chlor ein bis zur vollkommenen Sättigung. Das Cumarinderivat löst sich auf. Nach zweitägigem Stehen, währenddem man noch mehrmals Chlor in die Flüssigkeit leitet, bis das Halogen nicht mehr absorbiert wird, läßt man einen Teil des überschüssigen Chlors entweichen. Es scheidet sich dabei (mehr oder weniger schnell) das Ketochlorid in sechseckigen Täfelchen aus, die unter Gelbfärbung zwischen 138° und 140° schmelzen. Aus Jodkalium macht es Jod frei. Es läßt sich aus Eisessig gut umkrystallisieren.

0,1942 g gaben 0,4358 AgCl.

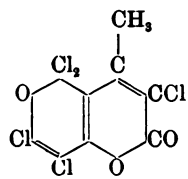
	Ber. für $C_{10}H_4O_3Cl_6$	Gef.
Cl	55,29	55,48

Von Sodalauge, schneller von Ätznatron, wird das Ketochlorid gelblich braun gefärbt und schließlich geht es in Lösung, aus der Säuren schmutzig braune Flocken ausfällen. Bei längerem Liegen an der Luft, schneller beim Trocknen auf dem Wasserbad, verliert das Hexachlorketochlorid Salzsäure und man erhält ein gelb-

Digitized by Google

gefärbtes Ketochlorid mit 5 Chloratomen. Auch bei der Reduktion mit Zinnchlorür läuft dieser Vorgang neben der Reduktion einher. Es entstehen darum zwei Körper nebeneinander, einmal das *4-Methyl-3,5,7-trichlor-6-oxycumarin* als eigentliches Reduktionsprodukt des Hexachlorketochlorids und dann das *4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlorcumarin*, das der Reduktion des gelben Pentachlorketochlorids seine Entstehung verdankt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol lassen sich die beiden Reduktionsprodukte trennen. Zunächst krystallisiert die Tetrachlorverbindung aus und später erst das Trichlorderivat.

4-Methyl-3,5,5,7,8-pentachlor-6-keto-5,6-dihydrocumarin,



3,85 g des Hexachlorketochlorids löst man in der gerade nötigen Menge Eisessig, fügt eine Eisessiglösung von 1,36 g krystallisiertem Natriumacetat hinzu und kocht die Flüssigkeit $^1/_4$ Minute. Nach dem Erkalten bringt man durch Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt zur Abscheidung. Aus Eisessig, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert das Pentachlorketochlorid in gelben Täfelchen, die zwischen 135° und 136° schmelzen. In Alkohol und in Benzol leicht löslich, mäßig leicht in Benzin.

0,1439 g gaben 0,2963 AgCl.

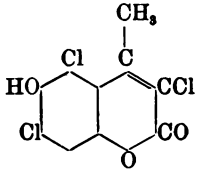
	Ber. für $C_{10}H_3O_3Cl_5$	Gef.
Cl	50,90	50,91

Das gelbe Ketochlorid wird von kalter Soda nur langsam angegriffen. Ätzende Alkalien lösen es allmählich, unter Zersetzung, mit grünlicher Farbe. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht das *4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxycumarin.*

Digitized by Google

4-Methyl-3,5,7-trichlor-6-oxycumarin,



Die Trichlorverbindung ist das Reduktionsprodukt des Hexachlorketochlorids. Zu seiner Gewinnung verteilt man 20 g *4-Methyl-6-oxycumarin* in 60 ccm Eisessig und leitet so lange Chlor in die Flüssigkeit, bis die gesamte Oxyverbindung in Lösung gegangen ist. Dann läßt man 24 Stunden im geschlossenen Gefäß stehen, sorgt aber dafür, daß die Lösung stets an Chlor gesättigt ist.

Das hierbei sich bildende Hexachlorketochlorid wird nicht zur Abscheidung gebracht. Man verjagt vielmehr das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom, setzt Zinnchlorür im Überschuß hinzu und erwärmt schwach auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert das Trichlorderivat in Nadeln aus, die Krystall-Eisessig enthalten, den sie beim Trocknen im Xylolbad verlieren. In Eisessig und in Alkohol ist es mittelmäßig löslich, in Benzin schwerer. Es schmilzt bei 197°.

0,1426 g gaben 0,2185 AgCl.

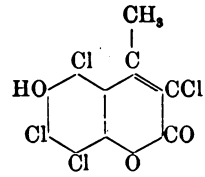
	Ber. für $C_{10}H_5O_3Cl_3$	Gef.
Cl	38,07	37,89

In kohlensauren und in ätzenden Alkalien löst sich die Trichlorverbindung mit gelber Farbe auf. Durch einen Überschuß der Laugen wird das Salz gefällt. Die Lösung der Alkalisalze zeigt im Gegensatz zu denen des isomeren Trichlorumbelliferons keine Fluorescenz.

Salpetersäure (1,4) oxydiert zu einem roten Orthochinon, das aber nicht einheitlich ist. Neben dem zu erwartenden *4-Methyl-3,7-dichlor-5,6-cumarinchinon* entsteht durch Einwirkung des bei der Oxydation freiwerdenden Chlors gleichzeitig das *4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-cumarinchinon.*

Digitized by Google

4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxycumarin,



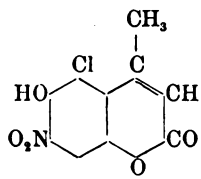
Eine Lösung des gelben Pentachlorketochlorids in 3 Tln. Eisessig wird mit Zinnchlorür in geringem Überschuß versetzt. Das Reduktionsprodukt, die Tetrachlorverbindung, scheidet sich alsbald aus. Zum Umkrystallisieren eignet sich Eisessig oder auch Alkohol, in dem sie sich schwerer löst. Prismatische Krystalle, die zwischen 227° und 230° schmelzen und auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren schwach gelb gefärbt bleiben.

0,1315 g gaben 0,2380 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_4O_3Cl_4$	Gef.
Cl	45,19	44,75

Bildet orangegelb gefärbte Alkalisalze. Wird durch Salpetersäure zum 4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-cumarinchinon oxydiert.

4-Methyl-5-chlor-7-nitro-6-oxycumarin,



Eine siedende Eisessiglösung des *4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarins* wird mit 1 ccm Salpetersäure 1,4 versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge der Nitroverbindung aus, der Rest auf Zusatz von Wasser. Aus Benzol krystallisiert sie in langen, gelben Nadeln, aus Eisessig in feinen Blättchen. Sie schmilzt bei 187° unter Zersetzung.

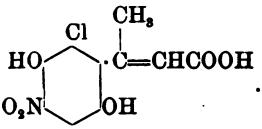
0,1351 g gaben 0,0754 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_5NCl$	Gef.
Cl	13,88	13,80

Digitized by Google

Die Nitroverbindung bildet mit Soda und mit Natronlauge ein im Überschuß der Laugen schwer lösliches rotes Natriumsalz. Beim Stehen mit Ätzalkalien färbt sich die Lösung tief blauviolett, indem unter Aufspaltung des Lactonringes ein Salz der *β-Methyl-4-nitro-5-oxy-6-chlor-2-cumarsäure* entsteht.

β-Methyl-4-nitro-5-oxy-6-chlor-2-cumarsäure,



5 g des vorher beschriebenen Nitrooxycumarins werden in 20 ccm doppeltnormaler Natronlauge eingetragen. Anfangs bildet sich das rote Nitrophenolsalz, das aber bald in das blaue Salz der Cumarsäure übergeht. Nach halbstündigem Stehen und öfterem Schütteln erwärmt man noch auf etwa 60°, filtriert dann ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, bis die Farbe nach Gelb umschlägt. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entzieht man der wäßrigen Lösung das Cumarsäurederivat, das beim Verdunsten des Äthers als gelbes Öl hinterbleibt und beim Reiben krystallin erstarrt. In Alkohol und in Eisessig ist die Säure sehr leicht löslich, mäßig in Wasser, etwas schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Durch Umkrystallisieren der trocknen Verbindung aus Benzol erhält man gelbe, prismatische Krystalle, die bei 155° unter Zusetzung schmelzen.

0,1327 g gaben 0,2135 CO_2 und 0,0368 H_2O.
0,1078 g „ 0,0550 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_8O_6NCl$	Gef.
C	43,86	43,88
H	2,95	3,10
Cl	12,96	12,62

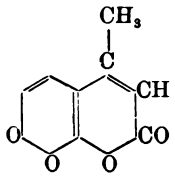
Aus Wasser krystallisiert die Verbindung in derben, gelben Krystallen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten (Ber. Cl 12,16, Gef. 12,03).

Digitized by Google

Die tiefblaue Lösung der Alkalisalze geht auf Zusatz von viel Wasser, infolge von Hydrolyse, in eine hellgelbe über. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

III. Orthochinone des 4-Methylcumarins und ihre Reduktionsprodukte.

4-Methyl-7,8-cumarinchinon,



5 g fein gepulvertes *4-Methyl-7,8-dioxy-cumarin* (Methyldaphnetin) werden mit 35 ccm Aceton versetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann 20 g Bleisuperoxyd hinzugefügt. Man hält noch $1^1/_3$ Minute im Sieden und filtriert dann sofort rasch ab. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Chinon in roten, prismatischen Krystallen aus, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Benzin, Äther und Chloroform, ein wenig leichter in Benzol, noch etwas leichter in Eisessig und in Aceton. Beim Kochen mit Alkohol oder mit Wasser tritt rasch Zersetzung ein.

0,1354 g gaben 0,3124 CO_2 und 0,0419 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4$	Gef.
C	63,14	62,93
H	3,18	3,46

Krystallisiert man das Chinon aus Eisessig um, dann erhält man tiefrote Täfelchen, die ein Molekül Krystall-Eisessig enthalten. Längeres Kochen mit Eisessig ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt. Man kocht das fein gepulverte Chinon mit nicht zu wenig Eisessig einmal auf, filtriert dann sofort von Ungelöstem ab und kühlt das Filtrat mit Eiswasser. Die Krystalle werden im Vakuum über Kalk getrocknet.

Digitized by Google

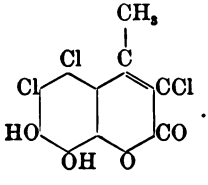
0,1901 g gaben 0,4028 CO_2 und 0,0666 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4$, $C_2H_4O_2$	Gef.
C	57,58	57,79
H	4,03	3,92

Das Cumarinchinon wird durch Soda tief grün gefärbt, ohne daß es dabei in Lösung geht. Natronlauge bewirkt zunächst eine bläulichgrüne Färbung, die aber bald einer gelbbraunen Platz macht; es tritt dann Lösung ein. Wird dieselbe angesäuert und dann mehrmals ausgeäthert, dann hinterläßt der Ätherauszug beim Verdunsten des Lösungsmittels ein gelblich gefärbtes Produkt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Tierkohle-Zusatz in Nadeln erhalten wird, die bei 234—235° schmelzen und die sich als Methyldaphnetin erweisen. Das Chinon erleidet also durch das Alkali zum Teil Reduktion, offenbar auf Kosten eines anderen Teiles, der oxydiert wird. Auch bei längerem Kochen mit Eisessig, mit Alkohol oder mit Wasser tritt Reduktion zum Methyldaphnetin ein, rasch mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung. Gießt man die braune Lösung des Chinons in konz. Schwefelsäure in Wasser, dann fällt ein gelbbraunes Produkt aus, das beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle ebenfalls Methyldaphnetin ergibt.

Rasch und vollständig erfolgt die Reduktion zur Dioxyverbindung mit wäßriger, schwefliger Säure, die man auf das in Eisessig aufgeschlämmte Chinon einwirken läßt.

4-Methyl-3,5,6-trichlor-7,8-dioxycumarin,



Eine Lösung des Methyldaphnetins in 4 Tln. Eisessig wird mit Chlor gesättigt und bleibt dann 2 Tage stehen,

Digitized by Google

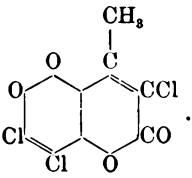
unter öfterer Erneuerung des verbrauchten Chlors. Es entsteht hierbei ein Ketochlorid, das beim Verdunsten des Eisessigs als dickes Öl zurückbleibt, und das bei der Reduktion mit Zinnchlorür das oben formulierte Trichlormethyldaphnetin liefert. Die Abscheidung des Ketochlorids ist nicht nötig. Man vertreibt vielmehr aus der Chlorierungsflüssigkeit durch einen Luftstrom das überschüssige Halogen, setzt dann Zinnchlorürlösung im Überschuß hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich die Trichlorverbindung aus. Sie läßt sich bequem aus Alkohol und noch besser aus Eisessig umkrystallisieren. Nadeln, die zwischen 245° uud 249° unter Zersetzung schmelzen. Das aus Eisessig umkrystallisierte und bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk getrocknete Produkt hält 1 Mol. Krystallwasser gebunden.

0,1313 g gaben 0,1795 AgCl.
0,0854 g „ 0,1174 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_5O_4Cl_3 \cdot H_2O$	Gef.	
Cl	33,94	33,80	33,99

Das *Trichlormethyldaphnetin* bildet rötlich gefärbte Alkalisalze. Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder Bleisuperoxyd, wird es zu einem Orthochinon oxydiert, das aber viel unbeständiger ist als die halogenfreie Verbindung, und das darum nicht rein erhalten werden konnte.

4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-cumarinchinon,



Zu einer heißen Lösung von 1 Tl. *4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxycumarin* in 10 Tln. Eisessig fügt man eine Mischung von 1,5 Vol.-Tln. Salpetersäure (1,4) und 5 Vol.-Tln. Eisessig. Die Oxydation erfolgt augenblick-

Digitized by Google

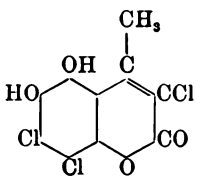
lich und alsbald beginnt auch die Abscheidung des Orthochinons. Es ist in Benzol mittelmäßig löslich, schwer in Benzin. Alkohol löst es etwas leichter, doch tritt Zersetzung (wahrscheinlich Reduktion) ein. Aus Eisessig kann man es umkrystallisieren, doch ist längeres Kochen auch hierbei zu vermeiden. Man erhält derbe, prismatische, rote Krystalle, die schon bei 200° zu sintern beginnen, sich aber erst bei 270° unter plötzlichem Aufschäumen ganz zersetzen.

0,1612 g gaben 0,2405 CO_2 und 0,0177 H_2O.
0,1213 g „ 0,1782 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_3O_4Cl_3$	Gef.
C	40,89	40,69
H	1,03	1,23
Cl	36,27	36,32

In Alkalilaugen löst sich das Chinon unter Zersetzung mit gelbgrüner Farbe. Durch schweflige Säure wird es zu dem nachher beschriebenen Trichlordioxymethylcumarin reduziert.

4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-dioxycumarin,



Man verteilt 1 Teil des vorher beschriebenen Chinons in 10 Teilen Eisessig, erwärmt und fügt dann eine konz. wäßrige Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis die roten Krystalle verschwunden sind und alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten krystallisiert die Dioxyverbindung in feinen Nadeln aus, die bei 200° zu sintern beginnen und bei 212° unter Zersetzung schmelzen. Läßt sich bequem aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisieren. Im letzten Falle enthalten die Nadeln Krystall-Eisessig, den sie beim Trocknen im Xylolbad verlieren.

Digitized by Google

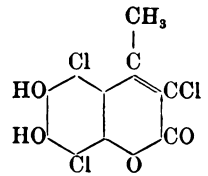
0,1397 g gaben 0,2019 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_5O_4Cl_3$	Gef.
Cl	36,01	35,73

Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist zuerst braunrot, dann wird sie grün, wie die des Chinons.

Schon verdünnte Salpetersäure (1,2) oxydiert die Dioxyverbindung wieder glatt zum Chinon.

4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-dioxycumarin,



1 Tl. *4-Methyl-6,7-dioxycumarin* (Methyläsculetin) wird, in 3 Tln. Eisessig verteilt, der erschöpfenden Chlorierung unterworfen. In der Lösung befindet sich wieder ein Ketochlorid, das aber nicht abgesondert wird. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom wird es vielmehr durch Erwärmen mit Zinnchlorür (Salzsäurelösung) unmittelbar zur Dioxyverbindung reduziert, die sich beim Erkalten und Stehenlassen ausscheidet. Schwer löslich in Benzol, Benzin und in Chloroform, leichter in Alkohol und noch mehr in Eisessig, aus dem es in Nadeln krystallisiert, die Krystall-Eisessig enthalten, der schon beim Liegen an der Luft wieder teilweise abgegeben wird. Schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

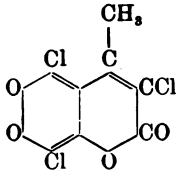
0,1295 g gaben 0,1884 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_5O_4Cl_3$	Gef.
Cl	36,01	35,97

Das Trichlordioxymethylcumarin bildet mit Natronlauge ein gelbes Natronsalz. Die gelbe alkalische Lösung wird nach einiger Zeit grün, verblaßt dann beim Stehen an der Luft und nimmt eine schmutzige Farbe an. Durch Salpetersäure läßt es sich zu einem Orthochinon oxydieren, das im folgenden beschrieben wird.

Digitized by Google

4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-cumarinchinon,



Das vorher beschriebene Trichlordioxycumarin wird mit Eisessig zu einem dicken Brei verrührt und dieser mit Salpetersäure (1,2) innig verrieben. Es empfiehlt sich mit kleinen Mengen (0,1 g) zu arbeiten. Das dunkelrote Reaktionsprodukt wird zunächst auf Ton gestrichen und dann zur Entfernung anhaftender Salpetersäure mit 3 Tln. Wasser verrührt, scharf abgesaugt und zunächst auf Ton getrocknet, später im Vakuumexsiccator über Kali. Zur Reinigung wird das Chinon aus Benzol umkrystallisiert, in dem es ziemlich leicht löslich ist. Längeres Kochen ist zu vermeiden. Alkohol und Eisessig lösen leicht mit tiefroter Farbe, aus diesen Lösungen kann das Chinon durch Wasser aber nicht gefällt werden. Aus Benzol erhält man wohlausgebildete, prismatische Krystalle, die starken, schwarzen Oberflächenglanz zeigen. Sie enthalten Krystallbenzol und, der Analyse nach zu urteilen, auch Krystallwasser ($^1/_2$ Mol.). Das Krystallbenzol wird bereits auf dem Wasserbade abgegeben und die Krystalle nehmen eine dunkel braunrote Farbe an. Dagegen bleibt etwas Krystallwasser gebunden. Trocknet man bei höherer Temperatur, dann zersetzt sich das Chinon. Es schmilzt bei 179° zu einer tiefroten Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung heller wird.

0,1403 g gaben 0,1976 AgCl.
0,0942 g „ 0,1340 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_3Cl_3O_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	Gef.	
Cl	35,18	34,82	35,17

In Alkalien löst sich das Chinon unter Zersetzung mit schmutzig gelber Farbe. Durch wäßrige, schweflige Säure wird es in die Dioxyverbindung zurückverwandelt.

Digitized by Google

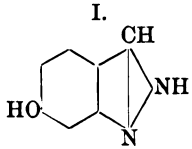
VII. Untersuchungen in der Reihe des Indazols;

von *K. Fries* und *E. Roth.*

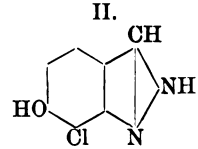
Das *6-Oxyindazol* (I), das wir einem Vergleich mit dem β-Naphthol unterzogen, stellten wir aus *6-Amidoindazol* durch Diazotieren und Verkochen dar.[1])

Die Einwirkung begrenzter Mengen von Chlor und von Brom auf die Oxyverbindung führt zunächst zu Monohalogenderivaten. Dem so entstehenden Chloroxyindazol kommt die Formel II zu, Chlor nimmt also den Platz zwischen der Hydroxylgruppe und dem zweiten Ring ein, wie beim β-Naphthol. Es folgt das aus dem gleich zu schildernden Verhalten der Chlorverbindung bei der weiteren Chlorierung und bei der Einwirkung von Salpetersäure. Man kann nicht annehmen, daß das Brom einen anderen Platz aufsucht als das Chlor.

I.

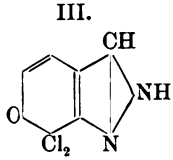


II.

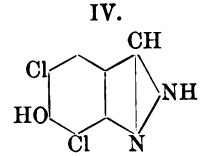


Läßt man äquimolekulare Mengen Chlor und *7-Chlor-6-oxyindazol* aufeinander wirken, dann gehen zwei Reaktionen nebeneinander her. Einmal bildet sich das Indazolketochlorid (III) und weiter das *5,7-Dichloroxyindazol* (IV).

III.



IV.



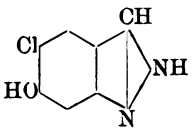
Die Entstehung des Ketochlorids (III), das bei der Reduktion in Chloroxyindazol zurückgeht, kann als Beweis dafür angesehen werden, daß das zuerst ein-

[1]) Nach Witt, Nölting u. Grandmougin, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3636 (1890); **25**, 3151 (1892).

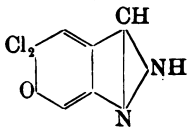
Digitized by Google

tretende Chloratom die 7-Stellung einnimmt. Denn daß ein *5-Chlor-6-oxyindazol* (a) bei der weiteren Einwirkung von Chlor ein Dichlorketochlorid bilden soll, dem dann die Formel b) zukäme, das stände einzig da.

a)



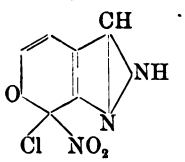
b)



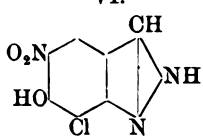
In der Bildung des Ketochlorids zeigt das Oxyindazol Verwandtschaft mit dem β-Naphthol, die Entstehung des Dichlorsubstitutionsproduktes führt es dagegen an die Seite der Phenole.

Dieser Zwittercharakter des Indazols tritt auch bei der Umsetzung des *Chloroxyindazols* (II) mit Salpetersäure hervor. Wie bei dem *1-Chlor-2-naphthol* bildet sich ein Nitrochlorketon, das *7-Nitro-7-chlor-6-keto-6,7-dihydroindazol* (V). Daneben aber entsteht — wenn auch nur in geringer Menge — ein *Nitrochloroxyindazol* (VI); hierbei ist die Reaktion also in der gleichen Weise vor sich gegangen, wie es bei entsprechenden Benzolderivaten der Fall ist.

V.

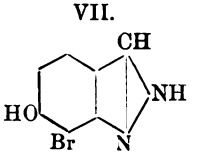


VI.

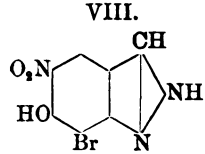


Sehr auffällig ist es nun, daß das *7-Brom-6-oxyindazol* (VII) mit Salpetersäure keine nachweisbare Menge eines Nitrobromketons liefert. Man erhält vielmehr ausschließlich ein Nitrobromoxyindazol, dem wir die Formel VIII geben.

VII.



VIII.

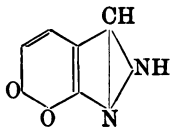


Digitized by Google

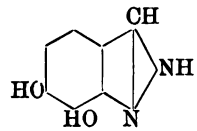
Dieses unterschiedliche Verhalten des *Chlor-* und des *Bromoxyindazols* ist nur schwer verständlich, es müßte denn die oben gemachte Voraussetzung, daß Chlor und Brom, bei der Bildung der Monohalogenderivate des Oxyindazols, denselben Platz aufsuchen, falsch sein. Ist diese Annahme auch unwahrscheinlich, so soll sie doch geprüft werden.

Das Nitrochlorketoindazol (V) geht, wie die entsprechende Verbindung der Naphthalinreihe, beim Kochen in indifferenten Lösungsmitteln in ein Orthochinon, das *6,7-Indazolchinon* (VIII), über, aus dem durch Reduktion das *6,7-Dioxyindazol* (IX) erhältlich ist.

VIII.



IX.



Schon früher wurde darauf hingewiesen[1]), daß das *7-Chloroxyindazol* im Gegensatz zu den entsprechenden Abkömmlingen des Naphthalins, Azimidobenzols und Pseudoazimidobenzols, mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen kuppelt, daß das aber nicht ohne weiteres gegen eine Analogie mit dem Naphthalin zeugt, da Indazol selbst fähig ist mit Diazoverbindungen zu kuppeln. Eine eingehende Untersuchung der Kupplungsprodukte, die für Vergleichszwecke nötig ist, mußte wegen der Schwierigkeiten, die mit der Materialbeschaffung verknüpft sind, verschoben werden.

Aus den wenigen, im vorstehenden geschilderten Versuchsergebnissen ersieht man jedenfalls das eine, schon früher betonte, daß die in bezug auf das chemische Verhalten überraschend große Übereinstimmung mit dem β-Naphthol, die die entsprechenden Oxyderivate des Azimidobenzols und des Pseudoazimidobenzols auszeichnet,

[1]) Diese Annalen **389**, 313 (1912). Dort hat sich ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen. In der zweiten Zeile von unten ist an Stelle von „nicht" „noch" zu lesen.

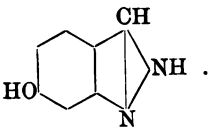
Digitized by Google

bei dem Oxyindazol nicht mehr vorhanden ist. Andererseits steht es dem Naphthol aber viel näher, als z. B. das *Umbelliferon* oder als das isomere *Oxybenzimidazol*, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die Frage soll noch geprüft werden, wieweit die in der Reihe des *6-Oxyindazols* gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden, wenn das *5-Oxyindazol* einem Vergleich mit dem β-Naphthol unterzogen wird.

Experimenteller Teil.

6-Oxyindazol,



Das *6-Oxyindazol* ist bereits von Witt und Nölting[1]) aus dem entsprechenden Amidoindazol durch Diazotierung und Verkochen gewonnen worden. Wir geben im folgenden eine genaue Vorschrift, die leidliche Ausbeuten liefert.

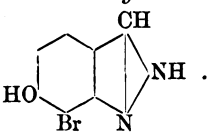
Man löst 3 g *6-Amidoindazol* in einem Gemisch von 3 ccm konz. Schwefelsäure und 20 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab und fügt dann tropfenweise unter Schütteln eine Lösung von 1,57 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser hinzu. Nach weiterer Zugabe von 3 ccm konz. Schwefelsäure erhitzt man über freier Flamme, bis lebhafte Stickstoffentwicklung beginnt, und setzt dann mit kleiner Flamme das Erhitzen fort, bis die Gasentwicklung nahezu beendet ist, was etwa $1^1/_2$ Stunde währt. Von einem roten Nebenprodukt, das sich ausscheidet, filtriert man nun ab und neutralisiert, unter sehr guter Kühlung, mit Ammoniak. Die Oxyverbindung, durch braune Beimengungen verunreinigt, scheidet sich ab. Ein kleiner Teil bleibt in der Mutterlauge gelöst; man gewinnt ihn durch Ausäthern. Aus dem Rohprodukt erhält man

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3636 (1890); **25**, 3152 (1892).

Digitized by Google

durch Auskochen mit Wasser das reine Oxyindazol. Die Ausbeute schwankt zwischen 1,5 g und 1,75 g.

7-Brom-6-oxyindazol,

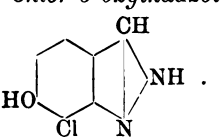


Zu der mit Eis gekühlten Lösung von 2,2 g Oxyindazol in 10 ccm Eisessig setzt man nach und nach eine Mischung aus 2,6 g Brom und 3 ccm Eisessig. Das Bromierungsprodukt scheidet sich größtenteils aus, den Rest gewinnt man durch teilweises Abdunsten der Mutterlauge. Das Reaktionsprodukt ist das bromwasserstoffsaure Salz des Bromoxyindazols. Zur Überführung in die freie Verbindung löst man es in wenig Wasser und fällt die Oxyverbindung durch Natriumacetat. Zur Reinigung wird sie aus Chloroform umkrystallisiert, woraus sie in Nadeln erhalten wird, die bei 182° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Wasser, schwer in Benzin. Konz. Schwefelsäure nimmt es farblos auf.

0,1414 g gaben 0,1245 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5ON_2Br$	Gef.
Br	37,52	37,47

7-Chlor-6-oxyindazol,



In eine Lösung von 1,33 g Oxyindazol in 15 ccm Eisessig leitet man Chlor ein, das aus 0,63 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt wird. Der größte Teil des Eisessigs wird dann verdampft und durch Zusatz von Wasser und Natriumacetat das Chloroxyindazol gefällt. In Eisessig und in Alkohol ist es leicht löslich, schwer in Benzol und in Benzin. Zur Umkrystalli-

Digitized by Google

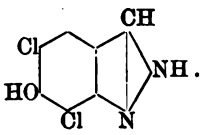
sation eignet sich Wasser, aus dem sich die Chlorverbindung in Nadeln ausscheidet, die bei 184° schmelzen.

0,1045 g gaben 0,0892 AgCl.

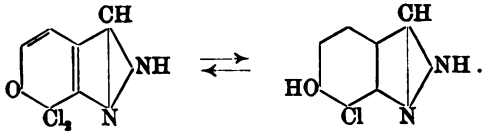
	Ber. für $C_7H_5ON_2Cl$	Gef.
Cl	21,03	21,11

Das in Wasser ziemlich leicht lösliche salzsaure Salz bildet lanzettenförmige Krystalle, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten (ber. Cl 29,41; gef. 29,17), die bei 100° noch nicht abgegeben werden. Die Krystalle schmelzen bei 206° unter Zersetzung. Krystallisiert man das wasserhaltige Salz aus Eisessig um, dann scheiden sich feine Nadeln aus, die Krystall-Eisessig enthalten (ber. Cl 26,75; gef. 26,67).

5,7-Dichlor-6-oxyindazol,



Leitet man in die aus 1,68 g Chloroxyindazol und 20 ccm Eisessig bereitete Lösung das aus 0,63 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entstehende Chlor ein, dann wird das Chlor restlos aufgenommen. Die Lösung enthält ein Ketochlorid, das sich einmal daran erkennen läßt, daß es aus Jodkalium Jod frei macht, und weiterhin daran, daß die Lösung größere Mengen von Zinnchlorür verbraucht. Das Ketochlorid kann aber nicht das einzige Produkt der Reaktion sein, denn bei der Reduktion dürfte aus ihm nur das Chloroxyindazol zurückgebildet werden:



Entzinnt man aber die mit Zinnchlorür reduzierte Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Lösungsmittel zum größten Teil ab und fällt dann das Reaktions-

Digitized by Google

produkt mit Natriumacetat, so erhält man ein Produkt, das im rohen Zustand rund 27 Proz. Chlor enthält (ber. für $C_7H_5ON_2Cl$ 21,11 Proz., für $C_7H_4ON_2Cl_2$ 34,93 Proz.) und das sich als ein Gemisch von Mono- und Dichloroxyindazol erweist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, in dem sich die Dichlorverbindung schwerer löst als das Monochlorderivat, gelingt wenigstens eine teilweise Trennung. Aus dem in Wasser schwerer löslöslichen Teil erhält man durch öfteres Umkrystallisieren aus etwas verdünntem Eisessig die Dichlorverbindung rein. Sie bildet Nadeln, die bei 203° schmelzen. In Alkohol und in Eisessig löst sie sich leicht, schwer in Benzol, noch schwerer in Wasser und in Benzin.

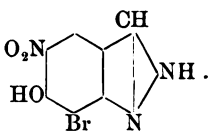
0,0915 g gaben 0,1289 AgCl.

	Ber. für $C_7H_4ON_2Cl_2$	Gef.
Cl	34,93	34,83

Das Dichloroxyindazol löst sich in Natronlauge ohne Veränderung, im Gegensatz zu dem rohen Chlorierungsprodukt, das sich damit schmutzig braun färbt. Durch Salpetersäure wird es zu einem leuchtend roten o-Chinon oxydiert.

Alle Versuche, durch Zusatz von Wasser oder Salzsäure zum Lösungsmittel oder durch Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur die Chlorierung des Monochloroxyindazols so zu leiten, daß entweder nur das Ketochlorid oder nur das Dichlorsubstitutionsprodukt entsteht, waren ohne Erfolg. Stets bilden sich beide Verbindungen nebeneinander.

5-Nitro-7-brom-6-oxyindazol,



Die Lösung von 0,5 g Bromoxyindazol in 6 ccm kaltem Eisessig versetzt man mit 10 Tropfen rauchender Salpetersäure (1,52). Zunächst scheidet sich das salpeter-

Digitized by Google

saure Salz des Indazolderivats ab, das aber beim Erwärmen im Wasserbad in Lösung geht. Man kühlt dann sofort ab und versetzt tropfenweise mit Wasser, bis sich das Nitrierungsprodukt in gelben Kryställchen abscheidet. Es erleidet weder beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, noch beim Lösen in Natronlauge eine Veränderung. Ein Nitroketon, wie es bei der Nitrierung des Chloroxyindazols entsteht, liegt also nicht vor, sondern ein Nitrophenol.

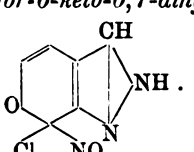
Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in gelben Nadeln, die bei 239° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol löst sie sich leicht, schwerer in Benzol, schwer in Benzin und in Wasser.

0,1229 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 15° und 744 mm Druck.
0,1220 g „ 0,0883 AgBr.

	Ber. für $C_7H_4O_3N_3Br$	Gef.
N	16,32	16,37
Br	30,98	30,80

Die Nitroverbindung bildet orangefarbene Alkalisalze, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen, aus diesen Lösungen durch Alkalisalze oder Laugen aber leicht gefällt werden.

7-Nitro-7-chlor-6-keto-6,7-dihydroindazol,



2 g Chloroxyindazol löst man in 10 ccm Eisessig und fügt dann $2^1/_2$ ccm Salpetersäure (1,52) hinzu, wodurch zunächst Abscheidung des salpetersauren Salzes erfolgt. Man erwärmt nun ganz schwach auf dem Wasserbade, bis gerade alles in Lösung gegangen ist, kühlt dann sofort ab und gibt nach und nach Wasser hinzu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in gelben, derben Kryställchen aus, die abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser nachgewaschen werden.

Die Verbindung ist unbeständig. Beim Erwärmen

Digitized by Google

mit Lösungsmitteln, wie Benzol, Benzin, Eisessig, Alkohol u. dgl. zersetzt sie sich. Auch am Licht erleidet sie leicht Veränderung, indem sie sich braun färbt. Erhitzt man sie für sich, dann fängt sie bei etwa 80° an sich dunkler zu färben, und bei 98° tritt, unter Abgabe von nitrosen Gasen und von Chlor, Zersetzung ein, ohne eigentliches Schmelzen. Das Zersetzungsprodukt ist auch bei 300° noch nicht geschmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz unter Lichtabschluß bei Zimmertemperatur im Chlorcalciumexsiccator getrocknet.

0,1359 g gaben 23,50 ccm Stickgas bei 16° u. 744 mm Druck.
0,1515 g „ 0,0999 AgCl.

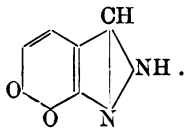
	Ber. für $C_7H_4O_3N_3Cl$	Gef.
N	19,72	19,67
Cl	16,60	16,30

In Laugen löst sich die Verbindung unter Zersetzung mit tiefgrüner Farbe auf. Säuren scheiden aus der Lösung schmutziggelbe Flocken ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb gefärbt. Auf Wasserzusatz erfolgt keine Abscheidung mehr.

Das an und für sich in Benzol schwer lösliche Nitrochlorketon geht beim Erwärmen damit in Lösung. Dabei entweichen nitrose Gase und Chlor und aus der Lösung scheidet sich das im folgenden beschriebene Indazolo-chinon aus.

Das Nitrochlorketon ist nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf das Chloroxyindazol. Nebenher entsteht, allerdings nur in sehr geringer Menge, ein Nitrochloroxyindazol, dessen Beschreibung folgt.

6,7-Indazolchinon,



1 g des vorher beschriebenen Nitrochlorketodihydroindazols wird mit 60 ccm Benzol kurze Zeit auf etwa

Digitized by Google

60° erwärmt. Von ungelöstem Keton gießt man dann ab und filtriert die Lösung. Das Zurückgebliebene wird alsdann mit 25 ccm frischem Benzol vollends in Lösung gebracht, diese ebenfalls filtriert und die vereinigten Filtrate kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Es entweichen nitrose Gase und Chlor, aus der Lösung aber scheidet sich das leuchtend rot gefärbte Indazolchinon ab, das von der noch siedenden Flüssigkeit abfiltriert wird. Man erhält das Chinon so unmittelbar rein. Es ist in Benzol und in Benzin fast unlöslich; in Alkohol löst es sich leicht, in Eisessig, aus dem es sich mit einiger Vorsicht umkrystallisieren läßt, etwas schwerer. Die roten prismatischen Kryställchen fangen bei 160° an sich dunkelrot zu färben, bei 200° sehen sie schwarz aus und bei 300° sind sie noch nicht geschmolzen.

0,0959 g[1]) gaben 0,1988 CO_2 und 0,0244 H_2O.
0,0961 g „ 16 ccm Stickgas bei 17° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_4O_2N_2$	Gef.
C	56,71	56,54
H	2,72	2,84
N	18,96	18,99

Das hellrote Chinon geht am Licht in eine dunkel braunrote Verbindung über. Scheinbar dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Chinon mit konz. Salzsäure behandelt. Es geht zunächst mit gelber Farbe in Lösung, alsbald scheidet sich aber ein braunrotes Produkt aus, das sich in Alkali mit kräftig blauer Farbe löst. Beim Stehen wird diese Lösung olivengrün und schließlich braun. Dieses Verhalten des *6,7-Indazolchinons* erinnert an das des *Phenylpseudoazimido-1,2-benzochinons*, das sich unter ähnlichen Bedingungen auch in ein dunkelrot gefärbtes Produkt verwandelt. Über die Natur dieser schwer löslichen dunkelgefärbten Umwandlungsprodukte können wir zurzeit nichts weiter aussagen, als daß sie noch Chinon-Eigenschaften besitzen.

[1]) Unter Lichtabschluß und bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorcalciumexsiccator getrocknet.

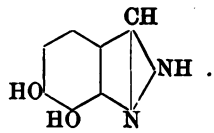
Digitized by Google

Das Indazolchinon selbst löst sich in verdünnter Natronlauge mit olivengrüner Farbe, die aber bald dunkelgrün und schließlich braun wird.

Erwärmt man die Lösung des Chinons in Alkohol oder in Eisessig mit Anilin, dann färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot, und nach einigem Stehen scheiden sich derbe dunkelrote Krystalle eines Anilidoindazolchinons aus, das aber nicht näher untersucht wurde.

Durch Reduktion geht das Indazolchinon in 6,7-Dioxyindazol über, das mit Salpetersäure das Chinon zurückliefert.

6,7-Dioxyindazol,



Das in viel Äther verteilte, fein gepulverte Chinon wird mit wäßriger schwefliger Säure versetzt. Bei gelindem Erwärmen und öfterem Schütteln geht alles in Lösung. Man versetzt nun mit Natriumacetat, um die gebildete Schwefelsäure abzustumpfen, hebt den Äther ab, schüttelt noch mehrmals mit Äther aus und dunstet dann den Äther zum größten Teil schnell ab. Das Dioxyindazol scheidet sich dabei in derben, farblosen Kryställchen ab, die sich beim Erhitzen langsam violett und später schwarz färben, bei 300° aber noch nicht geschmolzen sind. In Wasser, Alkohol und in Eisessig leicht löslich, schwerer in Äther, schwer in Benzol und in Benzin.

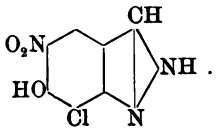
0,0999 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 17° und 749,5 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_6O_2N_2$	Gef.
N	18,71	18,51

An der Luft färbt sich die Dioxyverbindung zunächst schwach violett, später wird sie mißfarbig. Beim Verreiben mit ganz wenig verdünnter Salpetersäure erhält man das Chinon zurück. Die Lösung in Natronlauge färbt sich sofort olivengrün, später blaugrün und dann braun.

Digitized by Google

5-Nitro-7-chlor-6-oxyindazol,



Dieses Nitrophenol entsteht in geringer Menge neben dem Nitrochlorketodihydroindazol bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chloroxyindazol. Es findet sich in der Benzolmutterlauge, die bei der Darstellung des Indazolchinons hinterbleibt. Wird dieselbe zum Abdunsten gestellt, dann scheidet sich die Nitroverbindung in kleinen, gelben Kryställchen aus.

Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist. Sie schmilzt bei 281° unter Zersetzung.

0,0620 g gaben 0,0410 AgCl.

	Ber. für $C_7H_4O_3N_3Cl$	Gef.
Cl	16,60	16,35

In Natronlauge löst sich die Verbindung, ohne verändert zu werden, leicht auf. Schon in der Einleitung wurde bemerkt, daß Zweifel bestehen, ob das Nitrochloroxyindazol dem bereits beschriebenen Nitrobromoxyindazol in bezug auf die Stellung der Nitrogruppe und des Halogenatoms wirklich entspricht, wie wir es vorläufig angenommen haben. Denn die Bromverbindung bildet ein schwer lösliches, orangefarbenes Natriumsalz, das sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Die Chlorverbindung hingegen löst sich mit gelblichbrauner Farbe in Natronlauge und das Natronsalz ist leicht löslich. Eine solche Verschiedenheit ist zum wenigsten sehr auffällig.

(Geschlossen den 22. März 1914.)

Digitized by Google

Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen;

[Zweite Mitteilung.]

Über die flüchtigen Bestandteile der Hainbuchenblätter;

von *Theodor Curtius* und *Hartwig Franzen.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg und der technischen Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 25. Februar 1914.)

In der ersten Mitteilung[1]) konnte gezeigt werden, daß in allen untersuchten Pflanzen ein Aldehyd, der α,β-Hexylenaldehyd, in verhältnismäßig großen Mengen vorkommt und es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß dieser Aldehyd in allen grünen Pflanzen zu finden ist.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen hatten sich Andeutungen dafür ergeben, daß in dem Kondensationsprodukt, welches durch Fällen der Blätterdestillate mit m-Nitrobenzhydrazid erhalten wurde, neben dem des α,β-Hexylenaldehydes auch noch solche anderer Aldehyde, wenn auch in bedeutend geringerer Menge, vorkommen.

Es gelang jedoch nicht, die Kondensationsprodukte dieser Aldehyde von dem des α,β-Hexylenaldehydes zu trennen; beim Umkrystallisieren wurde immer das des letzteren in reinem Zustande erhalten.

Da dieser Weg, Fällung der Blätterdestillate mit

[1]) Diese Annalen **390**, 89 (1912). Das hier Mitgeteilte findet sich schon in mehreren Teilabhandlungen in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwiss. Klasse, Abt. A, Jahrgang 1912, 1., 7., 8. und 9. Abhandlung und in einer kurzen Mitteilung in den Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1715 (1912). Der Inhalt dieser Abhandlungen ist hier nochmals mitgeteilt, um ihn leichter zugänglich zu machen, aber in einer wesentlich gedrängteren Form.

Digitized by Google

m-Nitrobenzhydrazid, zur Isolierung aller Aldehyde aussichtslos erschien, wurde ein anderer eingeschlagen, der gleichzeitig Gelegenheit gab, neben den in geringer Menge vorkommenden Aldehyden auch die anderen in den Pflanzen vorhandenen flüchtigen Körper kennen zu lernen. Die Untersuchung dieser flüchtigen Substanzen, also von Körpern mit verhältnismäßig kleinem Molekulargewicht, schien deshalb besonders wichtig, weil ihre Kenntnis über die chemischen Vorgänge in den Pflanzen Auskunft zu geben versprach.

Das zur Isolierung dieser flüchtigen Körper eingeschlagene Verfahren war das folgende:

Die zermahlenen Blätter werden mit Wasserdampf destilliert und das sauer reagierende Destillat mit gesättigtem Barytwasser schwach alkalisch gemacht. Die so erhaltene Barytsalzlösung wird nun der Destillation unterworfen; hierbei gehen sämtliche nicht sauren flüchtigen Körper mit den Wasserdämpfen über, während die Säuren als Barytsalze in dem Destillationsrückstand bleiben. Das Destillat wird nun in der Kälte mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt: hierdurch werden die Aldehyde in die entsprechenden Säuren verwandelt; das in Lösung gegangene Silber wird mit Baryt ausgefällt und vom Silber und Silberoxyd abfiltriert. In dem Filtrat sind dann die ursprünglichen Aldehyde als Barytsalze der entsprechenden Säuren vorhanden. Diese Lösung wird nun wieder destilliert, wobei mit den Wasserdämpfen die Alkohole und Ketone übergehen, während die Barytsalze in dem Destillationsrückstand bleiben. Aus dem Destillat werden dann die Alkohole und Ketone nach einem Anreicherungsverfahren durch Ausäthern gewonnen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns auf die Untersuchung der Hainbuchenblätter beschränkt, weil vorauszusehen war, daß manche der flüchtigen Substanzen nur in sehr kleinen Mengen vorkommen und ihre Isolierung und Identifizierung nur gelingen konnte, wenn möglichst viel Material zur Verarbeitung gelangte.

Digitized by Google

Die für die Untersuchung notwendigen Hainbuchenblätter wurden uns in liebenswürdiger Weise von dem Vorstand des städtischen Forstamtes in Heidelberg, Hrn. Oberförster Krutina, zur Verfügung gestellt; wir sagen ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank. Ferner wurde uns die Arbeit dadurch außerordentlich erleichtert, daß uns von der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein Laborant zur Verfügung gestellt wurde; auch ihr sagen wir an dieser Stelle nochmals aufrichtig Dank.

15 kg auf einer großen Fleischhackmaschine fein gemahlene Hainbuchenblätter wurden mit 50 Liter Wasser gemischt, der Wasserdampfdestillation unterworfen und 21 Liter Destillat aufgefangen. Ammoniakalische Silberlösung wird durch das weitere Destillat nicht mehr reduziert. Zwei Portionen Destillat, also 42 Liter, werden mit kaltgesättigtem Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, wobei ein dicker Niederschlag von Bariumcarbonat ausfällt, und nun 15 Liter abdestilliert. In dem Destillierrückstand sind dann die flüchtigen Säuren als Barytsalze vorhanden.

Die stark nach α,β-Hexylenaldehyd riechenden 15 Liter Destillat werden mit Silberoxyd behandelt. Zu diesem Zwecke werden 50 g Silbernitrat in etwa 700 ccm Wasser gelöst, 300 ccm normale Natronlauge hinzugefügt, das ausgeschiedene Silberoxyd absitzen gelassen und die Flüssigkeit abdekantiert. Dann wird noch fünfmal mit je 1 Liter Wasser gewaschen und die Flüssigkeit abgegossen. Das so gewonnene feuchte Silberoxyd wird nun zu den 15 Liter Destillat gegeben und 3 Stunden lang kräftig gerührt. Der durchdringende Geruch des α,β-Hexylenaldehyds verschwindet allmählich, um einem feinen himbeerartigen Dufte Platz zu machen. Ist der Geruch des α,β-Hexylenaldehyds vollständig verschwunden so ist die Oxydation beendigt. Zur Verwandlung der Silbersalze in die Barytsalze wird mit 400 ccm kaltgesättigter Barytlösung versetzt, wiederum 3 Stunden

Digitized by Google

lang gerührt und vom Silber und Silberoxyd abfiltriert. Das Filtrat wird aufbewahrt, bis drei Portionen, also annähernd 45—50 Liter gesammelt sind. Aus diesen 40—50 Liter werden 5 Liter abdestilliert; das weitere Übergehende ist dann geruchlos. In dem Destillationsrückstand sind die Aldehyde als Barytsalze der entsprechenden Säuren vorhanden.

Die 5 Liter Destillat, die einen sehr feinen, angenehmen Rosengeruch besitzen, werden aufbewahrt bis drei Portionen, also 15 Liter, zusammengekommen sind. Diese werden dann der Destillation unterworfen und $^1/_2$ Liter Flüssigkeit aufgefangen. In dieser, welche einen intensiven Rosengeruch besitzt, schwimmen schwachgelbe Öltropfen. Sie wird ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet.

Im ganzen wurden auf diese 1500 kg Hainbuchenblätter verarbeitet.

Die flüchtigen Säuren der Hainbuchenblätter.

Die Lösung der Barytsalze der flüchtigen Säuren wurde nach dem Abdestillieren der Aldehyde und Alkohole im Vakuum möglichst weit eingedampft, der Rückstand in einen Destillationskolben gespült, mit Phosphorsäure angesäuert und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. — Die ersten Anteile des letzteren waren trübe und schwachgelbe Öltropfen schwammen darin herum; diese besaßen einen eigentümlichen, an eine Schusterwerkstatt oder Gerberei erinnernden Geruch. Wird ein Teil des farblosen Destillates mit Natronlauge versetzt, so färbt sich die ganze Flüssigkeit, sobald Neutralisation eingetreten ist, intensiv gelb. — Das Destillat wurde dreimal ausgeäthert und die wäßrige und ätherische Lösung gesondert weiter verarbeitet.

Die aus mehreren Portionen Barytsalz so erhaltene ausgeätherte wäßrige Lösung wurde mit überschüssigem Bleihydroxyd versetzt, mehrere Stunden unter öfterem

Digitized by Google

Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein basisches Bleicarbonat mehr ausfiel, vom Bleioxyd und Bleicarbonat abfiltriert und auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft. Es hinterblieb ein dicker, gelbbrauner Sirup, der nur sehr langsam zu einer farblosen strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Die so erhaltenen 17,5 g Bleisalze wurden mehrmals mit 80 ccm Alkohol ausgekocht und jedesmal heiß dekantiert. Es hinterblieben 5 g in Alkohol schwer lösliche Bleisalze. Diese wurden in Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich farblose Nadeln auszuscheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und getrocknet.

0,5176 g gaben 0,5286 $PbSO_4$.

Ber. für ameisensaures Blei		Gef.
Pb	69,86	69,75

Daß tatsächlich ameisensaures Blei vorliegt, geht noch aus folgenden Reaktionen hervor: Ein Teil des Salzes wurde mit Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert; das stark sauer reagierende Destillat wurde mit Natronlauge neutralisiert und zur Trockne eingedampft; etwas des Salzrückstandes gab, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Silbernitratlösung einen farblosen Niederschlag, der sich beim Erhitzen schwärzte. Eine andere Probe wurde im Reagenzglas mit konz. Schwefelsäure erwärmt; die entweichenden Gase schwärzten Palladiumchlorürpapier. Eine Lösung des Salzrückstandes gab auf Zusatz von Mercurichloridlösung beim Erwärmen einen Niederschlag von Calomel.

In der ausgeätherten wäßrigen Lösung der flüchtigen Säuren ist also *Ameisensäure* vorhanden.

Die in Alkohol löslichen Bleisalze und die Mutterlaugen des ameisensauren Bleies wurden zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, in einen Destillationskolben übergespült, mit Phosphorsäure angesäuert und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen,

Digitized by Google

bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Es wurde mit weiteren Portionen der ausgeätherten wäßrigen Lösung der flüchtigen Säuren vereinigt und zur Zerstörung der Ameisensäure längere Zeit mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Natronlauge wurden dann die Quecksilbersalze in Natronsalze verwandelt, vom Quecksilber und Quecksilberoxyd abfiltriert, auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft, mit Phosphorsäure angesäuert und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Letzteres wurde mit Natronlauge neutralisiert, die Lösung auf dem Wasserbad möglichst weit eingedampft, dann im Vakuumexsiccator und schließlich bei 140° getrocknet. Die trocknen Natronsalze wurden mit öliger Phosphorsäure, die durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 150—160° möglichst entwässert worden war, gemischt und die freien Säuren im Vakuum bei einem Druck von 15 bis 16 mm bei 100—120° abdestilliert. Die freien Säuren wurden dann bei einem Druck von 15—16 mm weiter fraktioniert und zwei Fraktionen von 24—30° und von 30—34° erhalten; der Destillationskolben war dann leer.

Analyse der Fraktion 24—30°.

1,4554 g verbrauchten 217,6 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
0,5981 g Silbersalz gaben 0,3869 Ag.

	Ber. für essigsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	64,69

Es sind also in dieser Fraktion außer Essigsäure keine anderen Säuren enthalten; sie enthält nach der Titration 89,75 Proz. Säure.

Analyse der Fraktion 30—34°.

1,2120 g verbrauchten 187,0 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
0,6448 g Silbersalz gaben 0,4174 Ag.

	Ber. für essigsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	64,73

Auch in dieser Fraktion sind außer Essigsäure keine anderen Säuren enthalten; sie besteht nach der Titration aus einer 92,67 prozentigen Essigsäure.

Digitized by Google

In der ausgeätherten wäßrigen Lösung der flüchtigen Säuren sind also außer *Ameisensäure* und *Essigsäure* keine anderen Säuren vorhanden; Propionsäure und Buttersäure fehlen vollständig.

Ameisensäure und Essigsäure sind schon so oft in anderen Pflanzen nachgewiesen worden, daß es sich erübrigt, auf die Literatur einzugehen.

Die gelbgefärbte ätherische Lösung der in Wasser schwer löslichen, flüchtigen Säuren wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der dunkelbraune Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei einem Drucke von 17 mm wurden drei Fraktionen erhalten:

1. kleiner Vorlauf bis 104°.
2. 104—116°.
3. 116—156°.

Fraktion 1 ist schwachgelb gefärbt; Fraktion 2 ist eine intensiv gelbe Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und Fraktion 3 eine tiefgelbe Flüssigkeit, die ebenfalls eigentümlichen Geruch besitzt. Alle drei Fraktionen bleiben beim Abkühlen auf -20^{0} flüssig; Fraktion 3 wird aber sehr dickflüssig. Alle drei Fraktionen entfärben Bromlösung augenblicklich; es liegen also ungesättigte Säuren vor.

Da Fraktion 3 zu klein war, um eine weitere Fraktionierung zuzulassen, wurde sie, um Anhaltspunkte für ihre Zusammensetzung zu bekommen, direkt der Analyse unterworfen.

0,1759 g gaben 0,4313 CO_2 und 0,1354 H_2O.
Gef. 66,87 C und 8,61 H.
Daraus berechnet sich das Atomverhältnis zu 7,28 C, 11,16 H und 2 O.

	Ber. für	
	$C_7H_{12}O_2$	$C_7H_{10}O_2$
C	66,58	66,7
H	9,44	7,9

Da Fraktion 2, wie die folgenden Analysen zeigen, der Hauptsache nach aus einer Hexylensäure besteht

Digitized by Google

läßt die Analyse und der Siedepunkt von Fraktion 3 darauf schließen, daß ein Gemisch von höheren Homologen von $C_6H_{10}O_2$ vorliegt.

Fraktion 2, die größte der Fraktionen, wurde bei 12 mm fraktioniert und ergab:

1. kleiner Vorlauf bis 102°.
2. 102—107°.
3. 107—112°.

Alle drei Fraktionen sind gelb gefärbt und entfärben Bromlösung augenblicklich; Fraktion 1 und 2 bleiben beim Abkühlen auf — 20° flüssig; Fraktion 3 erstarrt zu gelben Nadeln, die aber beim Herausnehmen aus der Kältemischung sofort wieder schmelzen.

Analyse der Fraktion 2.

I. 0,1631 g gaben 0,3792 CO_2 und 0,1253 H_2O.
II. 0,2779 g „ 0,6498 CO_2 „ 0,2123 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_6H_{10}O_2$	$C_6H_8O_2$	I	II
C	63,11	64,25	63,41	63,77
H	8,83	7,19	8,59	8,54

Etwas von der Säure wurde in das Natronsalz verwandelt und seine wäßrige Lösung durch Fällen mit Silbernitrat in das Silbersalz überführt.

0,2322 g gaben 0,2716 CO_2 und 0,0809 H_2O.
0,3774 g „ 0,1848 Ag.

	Ber. für $C_6H_9O_2Ag$	Gef.
C	32,58	31,90
H	4,10	3,89
Ag	48,84	49,36

Aus den Analysen geht hervor, daß in Fraktion 2 eine recht reine Hexylensäure vorliegt. Diese Hexylensäure ist nicht identisch mit der dem α,β-Hexylenaldehyd entsprechenden Säure, der α,β-Hexylensäure, welche erst bei 32—33° schmilzt; auch mit der β,γ-Säure, welche einen ganz anderen Geruch besitzt, stimmt sie nicht überein. Wegen der geringen Menge Substanz — im ganzen wurden nur 4 g Säuregemisch erhalten — ließ sich eine Konstitutionsbestimmung nicht durchführen;

Digitized by Google

diese muß verschoben werden, bis mehr Material vorliegt. Vielleicht ist diese Säure identisch mit der von Schmidt und Berendes[1]) aus dem Crotonöl gewonnenen Säure $C_6H_{10}O_2$; die Angaben über diese Säure sind aber auch so spärlich, daß ein Vergleich nicht möglich ist.

Analyse der Fraktion 3.
0,1619 g gaben 0,3801 CO_2 und 0,1291 H_2O.
Gef. C 64,07 H 8,42.

Die Analyse zeigt, daß in dieser Fraktion der Hauptsache nach auch Hexylensäure vorliegt, welche aber schon mit geringen Mengen einer höheren homologen Säure verunreinigt ist.

Die flüchtigen Säuren der Hainbuchenblätter bestehen nach den vorliegenden Untersuchungen der Hauptsache nach aus Ameisensäure und Essigsäure; nebenher kommen noch in geringeren Mengen einige in Wasser schwer lösliche Säuren vor; diese bestehen aus einer Hexylensäure nebst einer oder mehreren höheren Homologen dieser Säure.

Die flüchtigen Aldehyde der Hainbuchenblätter.

Wie am Anfang erwähnt, wurden die in dem zweiten Destillat enthaltenen Aldehyde durch Behandlung mit Silberoxyd in die Silbersalze der entsprechenden Säuren verwandelt, diese durch Baryt in die Barytsalze überführt und nun die Alkohole mit Wasserdampf abdestilliert.

Es war von besonderem Interesse, in dem so erhaltenen Säuregemisch nach Ameisensäure zu suchen, da der Nachweis dieser Säure auch den des Formaldehyds in sich schloß und damit eine weitere Bestätigung der Baeyerschen Assimilationshypothese gegeben wäre. Der Nachweis von Formaldehyd in den Pflanzen ist sehr oft, hauptsächlich mit Hilfe von Farbenreaktionen versucht worden. Wir haben die sämtlichen bisher unternommenen Versuche zum Nachweis dieses Aldehyds einer kritischen Nachprüfung unterzogen und konnten zeigen, daß alle bisher in dieser Richtung unternommenen Versuche nicht

[1]) Diese Annalen **191**, 121 (1878).

Digitized by Google

als beweisend zu betrachten sind; Formaldehyd wurde bisher noch nicht in Pflanzen aufgefunden. Eine Beschreibung dieser Versuche und eine ausführliche Literaturzusammenstellung der bisher unternommenen Versuche zum Nachweis des Formaldehyds in den Pflanzen findet sich in der am Anfang erwähnten 7. Abhandlung in den Sitzungsberichten der Math.-naturw. Klasse A 1912 der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, so daß wir an dieser Stelle nicht darauf zurückzukommen brauchen.

Die Aufarbeitung der den Aldehyden entsprechenden Barytsalze wurde in folgender Weise durchgeführt:

Die Lösung der Barytsalze wurde zunächst auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft und schließlich im Vakuumexsiccator vollständig zur Trockne gebracht. Es wurden so aus 1500 kg Hainbuchenblättern 227 g trockne Barytsalze erhalten. 20 g dieser Barytsalze wurden mit 60 ccm Wasser übergossen, 30 ccm 50 prozentige Phosphorsäure hinzugefügt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte; dies war der Fall, wenn ungefähr 1 Liter übergegangen war. Das zunächst Übergehende war trübe, und es schieden sich daraus allmählich gelbliche Öltropfen von unangenehmem Geruche ab. Das Destillat wurde dreimal ausgeäthert, und die ätherische und die wäßrige Lösung gesondert weiter verarbeitet.

Die wäßrige Lösung, in welcher sich die eventuell vorhandene Ameisensäure finden mußte, wurde mit Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. In dieser Lösung der Natronsalze wurde dann die Ameisensäure durch folgende Reaktionen nachgewiesen.

Etwas der Natronsalzlösung wurde mit Silbernitratlösung versetzt; es fiel ein farbloses Silbersalz aus, welches beim Erwärmen schwarz wurde.

Etwas der Natronsalzlösung wurde mit Mercurichloridlösung versetzt; in der Kälte entstand kein Niederschlag; beim Erwärmen schied sich jedoch all-

Digitized by Google

mählich ein farbloser krystalliner Körper ab, welcher sich in verdünnten Säuren nicht löste. Der abfiltrierte Niederschlag wurde beim Übergießen mit Ammoniak schwarz. In dem Niederschlag lag also Calomel vor. — Nun hat H. Finke[1]) gelegentlich seiner Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure gezeigt, daß außer der Ameisensäure und der in den unreifen Vogelbeeren vorkommenden Sorbinsäure die anderen bisher in den Pflanzen nachgewiesenen flüchtigen Säuren Mercurichlorid nicht reduzieren. Sorbinsäure kann aber in unserem Falle die Reduktion der Mercurichloridlösung nicht veranlaßt haben, da sie in dem Säuregemisch nicht aufgefunden werden konnte. Außerdem dürfte sich die in kaltem Wasser fast unlösliche, in Äther leicht lösliche Sorbinsäure in dem in Äther löslichen Anteil finden und nicht unter den in Äther unlöslichen Säuren.

Weiter wurde dann noch die Ameisensäure durch ihr Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure, welches sie unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt, nachgewiesen; 1 g der stark getrockneten Natronsalze wurde in einem kleinen Kölbchen mit 10 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und das Ganze im Ölbade schwach erwärmt. Gleichzeitig wurde ein langsamer Kohlendioxydstrom zunächst durch den Kolben und dann durch eine Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlösung geleitet. Die Gasentwicklung begann schon bei ganz niedriger Temperatur. Nach Beendigung der Reaktion gab die Kupferchlorürlösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorürlösung sofort einen kräftigen schwarzen Niederschlag von metallischem Palladium. Dieselbe Kupferchlorürlösung, welche nicht mit den Gasen in Berührung gewesen war, gab nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorürlösung auch bei mehrstündigem Stehen keinen Niederschlag von metallischem Palladium.

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 22, 88 (1911).

Digitized by Google

Diese drei Reaktionen zeigen in einwandfreier Weise, daß in dem durch Äther nicht extrahierbaren Säuregemisch Ameisensäure vorhanden ist.

Weiter wurde dann noch die Menge der Ameisensäure in folgender Weise ermittelt. Die Natronsalze der wasserlöslichen Säuren aus 180 kg Blättern wurden zu 250 ccm aufgelöst und in 75 ccm dieser Lösung die Ameisensäure nach der von Hartwig Franzen und F. Egger[1]) angegebenen Methode bestimmt. Es wurden erhalten 0,7296 g Calomel. In 75 ccm Lösung sind also 0,07130 g und in 250 ccm 0,2377 g Ameisensäure enthalten.

Es wurden dann noch viele Versuche unternommen, die Ameisensäure als solche aus dem Säuregemisch abzuscheiden. Aber alle dahin zielenden Versuche sind fehlgeschlagen, was weiter nicht verwunderlich ist, wenn man die durch den vorhergehenden Versuch ermittelten kleinen Mengen Ameisensäure, welche in dem Säuregemisch vorhanden sind, in Betracht zieht. Man erhält aus 180 kg Blättern 12 g trockne Natronsalze der in Äther unlöslichen Säuren. Aus der eben angeführten quantitativen Bestimmung geht hervor, daß in diesen 12 g 0,3514 g ameisensaures Natron vorhanden sind; es sind also 34 mal so viel andere Natronsalze als Natriumformiat vorhanden, und es dürfte nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse unmöglich sein, solche kleine Mengen Ameisensäure aus einem Gemenge mit ihren nächst höheren Homologen abzuscheiden.

Nachdem auf diese Weise sichergestellt war, daß in dem Gemisch der Barytsalze Ameisensäure vorhanden ist, zogen wir den Schluß, da sie nur aus in dem Destillat enthaltenen Formaldehyd entstanden sein konnte, daß dieser Aldehyd auch in der Hainbuche vorkommt. Diese Ansicht wurde aber kürzlich von Heinrich Finke[2]) angegriffen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II, 83, 323 (1911).

[2]) Biochem. Zeitschr. 52, 214 (1913).

Digitized by Google

Finke benutzte zum Nachweis des Formaldehyds ein von Grosse-Bohle angegebenes Reagens, eine stark saure Lösung von fuchsinschwefliger Säure, welche nur mit Formaldehyd eine blau- bis rotviolette Färbung gibt mit allen anderen Aldehyden aber nur, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, eine vorübergehende Färbung. Mit Hilfe dieses Reagens, welches außerordentlich empfindlich ist, konnte er im Wasserdampfdestillate von allerlei Blättern keinen Formaldehyd nachweisen. Wir haben die Einwirkung des Reagens auf die wäßrige Lösung der Aldehyde, welche bisher in grünen Blättern nachgewiesen wurden, untersucht und gefunden, daß diese tatsächlich keine Färbungen geben. Somit dürfte Finke mit seiner Ansicht, daß auch durch unsere Versuche der Nachweis von Formaldehyd in den Pflanzen nicht geführt wurde, recht haben. Nun haben wir mit aller Sicherheit Ameisensäure in dem mit Silberoxyd behandelten Aldehydanteil nachgewiesen und es fragt sich, woher diese Säure stammt. Finke glaubt, daß sie aus dem in Pflanzen verbreiteten Cyanwasserstoff entsteht; diese Möglichkeit ist natürlich auf den ersten Blick von der Hand zu weisen, da ja die Aldehyde aus einer alkalischen Lösung abdestilliert wurden.

Die Herkunft dieser kleinen Mengen Ameisensäure ist uns auch in der letzten Zeit klar geworden. Rührt man eine verdünnte wäßrige Lösung von Methyl- oder Äthylalkohol längere Zeit mit Silberoxyd, so lassen sich in dem Reaktionsgemenge Spuren von Ameisensäure und Essigsäure nachweisen. Größere Mengen Essigsäure erhält man durch längeres Kochen von verdünntem Äthylalkohol mit Silberoxyd; beim Erkalten krystallisiert sofort essigsaures Silber aus. Mit einer heißen Methylalkohollösung läßt sich der Versuch natürlich nicht durchführen. Da nun Methylalkohol ein regelmäßiger Bestandteil der Laubblätter ist, läßt sich die Herkunft der kleinen Mengen Ameisensäure aus der eben erwähnten Reaktion erklären. Weitere Untersuchungen über diese bisher unbekannte

Digitized by Google

Reaktion sind im Gange und wir denken bald mehr darüber mitteilen zu können.

Die Isolierung der Säuren, die sich außer der Ameisensäure noch in dem den Aldehyden entsprechenden Gemisch der Barytsalze finden, geschah wie folgt: Die Barytsalze wurden ebenso wie bei dem Nachweis der Ameisensäure unter Zusatz von Phosphorsäure so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte; das Destillat wurde dreimal ausgeäthert und die ätherische und die wäßrige Lösung gesondert weiter verarbeitet.

Verarbeitung der wäßrigen Lösung.

Ein Teil der wäßrigen Lösung wurde zur Zerstörung der Ameisensäure mit einem Überschuß von gelbem Quecksilberoxyd längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, die Quecksilbersalze durch Zusatz von Natronlauge in die Natronsalze verwandelt und vom Quecksilber und Quecksilberoxyd abfiltriert. Die Lösung der Natronsalze wurde auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gegeben, mit Phosphorsäure angesäuert und so lange mit Dampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Es wurde nun zunächst versucht, die Säuren durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat voneinander zu trennen. Das Destillat wurde mit $^n/_2$-Natronlauge neutralisiert, wobei 294 ccm verbraucht wurden. Die Natronsalzlösung wurde auf dem Wasserbade auf ein Volumen von 75 ccm eingedampft, 10 ccm $^n/_1$-Silbernitratlösung hinzugefügt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Filtrat wurde wieder auf ein Volumen von 75 ccm eingedampft, nach dem Erkalten wieder mit 10 ccm $^n/_1$-Silbernitratlösung gefällt usw. Die so gewonnenen Salze gaben folgenden Gehalt an Silber:

1. 0,4558 g gaben 0,2544 Ag. Gef. 55,82 Ag.
2. 0,4078 g „ 0,2396 Ag. „ 58,75 Ag.

Digitized by Google

3.	0,5094 g	gaben	0,3094 Ag.	Gef.	60,74 Ag.
4.	0,4366 g	„	0,2674 Ag.	„	61,25 Ag.
5.	0,4686 g	„	0,2884 Ag.	„	61,55 Ag.
6.	0,4820 g	„	0,2994 Ag.	„	62,12 Ag.
7.	0,4712 g	„	0,2936 Ag.	„	62,31 Ag.
8.	0,4582 g	„	0,2848 Ag.	„	62,16 Ag.
9.	0,4930 g	„	0,3088 Ag.	„	62,64 Ag.
10.	0,4518 g	„	0,2844 Ag.	„	62,95 Ag.
11.	0,5298 g	„	0,3362 Ag.	„	63,46 Ag.
12.	0,5778 g	„	0,3668 Ag.	„	63,48 Ag.
13.	0,5236 g	„	0,3396 Ag.	„	64,86 Ag.

	Ber. für buttersaures	propionsaures	essigsaures Silber
Ag	55,35	59,64	64,65

Die fraktionierte Fällung scheint also darauf hinzudeuten, daß das Säuregemisch aus Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure besteht.

Da anscheinend keine methodischen Untersuchungen darüber vorliegen, wie sich Gemische homologer Säuren bei der fraktionierten Fällung mit Silbernitratlösung verhalten, wurden, um Vergleichszahlen zu gewinnen, Gemische von Essigsäure und Propionsäure und von Essigsäure und Buttersäure der fraktionierten Fällung unterworfen.

3,0 g Essigsäure (50 MM) und 3,7 g Propionsäure (50 MM) wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert, auf 100 ccm aufgefüllt und 10 ccm einer $^{n}/_{1}$-Silbernitratlösung hinzugefügt. Das ausgeschiedene Silbersalz wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade wieder auf 100 ccm eingedampft und nach dem Erkalten wieder mit 10 ccm $^{n}/_{1}$-Silbernitratlösung gefällt usw. Die so erhaltenen Silbersalze zeigten folgenden Silbergehalt:

1.	0,4968 g	gaben	0,2994 Ag.	Gef.	60,27 Ag.
2.	0,5688 g	„	0,3454 Ag.	„	60,72 Ag.
3.	0,5276 g	„	0,3226 Ag.	„	61,14 Ag.
4.	0,5876 g	„	0,3626 Ag.	„	61,71 Ag.
5.	0,6450 g	„	0,3978 Ag.	„	61,67 Ag.
6.	0,5544 g	„	0,3438 Ag.	„	62,01 Ag.

Digitized by Google

7.	0,5036 g	gaben	0,3140 Ag.	Gef.	62,35 Ag.
8.	0,5134 g	„	0,3230 Ag.	„	62,91 Ag.
9.	0,6206 g	„	0,3934 Ag.	„	63,39 Ag.
10.	0,4980 g	„	0,3168 Ag.	„	63,62 Ag.

6 g Essigsäure (100 MM.) und 4,4 g n-Buttersäure (50 MM.) wurden mit Natronlauge neutralisiert, auf ein Volumen von 75 ccm gebracht und jeweils mit 10 ccm $^{n}/_{1}$-Silbernitratlösung gefällt. In den Salzen wurden folgende Silbergehalte festgestellt:

1.	0,5632 g	gaben	0,3166 Ag.	Gef.	56,22 Ag.
2.	0,6464 g	„	0,3650 Ag.	„	56,47 Ag.
3.	0,5516 g	„	0,3130 Ag.	„	56,74 Ag.
4.	0,5650 g	„	0,3360 Ag.	„	59,47 Ag.
5.	0,5762 g	„	0,3472 Ag.	„	60,26 Ag.
6.	0,5394 g	„	0,3312 Ag.	„	61,40 Ag.
7.	0,4738 g	„	0,2914 Ag.	„	61,50 Ag.
8.	0,5754 g	„	0,3540 Ag.	„	61,52 Ag.
9.	0,5432 g	„	0,3360 Ag.	„	61,86 Ag.
10.	0,4740 g	„	0,2980 Ag.	„	62,87 Ag.
11.	0,5614 g	„	0,3528 Ag.	„	62,84 Ag.
12.	0,5376 g	„	0,3408 Ag.	„	63,39 Ag.

Aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, daß sich durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat die Zusammensetzung eines Gemisches homologer Säuren nicht mit Sicherheit erkennen läßt. Es läßt sich wohl das Anfangs- und das Endglied auf diese Weise ermitteln, aber nicht die Zwischenglieder; dies wird aber auch noch sehr unsicher, wenn von dem einen Glied sehr viel, von dem anderen wenig vorhanden ist.

Eine quantitative Trennung von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure ist von K. R. Haberland[1]) mitgeteilt worden. Beim kritischen Vergleich der angegebenen Zahlen fällt sofort auf, daß die hier gemachten Angaben unmöglich richtig sein können.

Da es weder durch fraktionierte Fällung noch nach der Methode von Haberland gelingen konnte, die in dem Gemisch vorhandenen Säuren voneinander zu trennen,

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, 217 (1899).

Digitized by Google

wurde der Weg der fraktionierten Destillation eingeschlagen, welcher auch zum Ziele führte.

Die Säuren wurden nach Zerstörung der Ameisensäure in die Natronsalze verwandelt und diese zunächst im Vakuumexsiccator und dann bei 140° getrocknet. Die so gewonnenen trocknen Natronsalze wurden mit öliger Phosphorsäure, die durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 150—160° möglichst entwässert worden war, gemischt und die freien Säuren im Vakuum bei einem Druck von 15—16 mm bei 100—120° abdestilliert. Die Säuren wurden mehrmals im Vakuum fraktioniert und schließlich bei einem Druck von 15—16 mm folgende Fraktionen erhalten:

1. 23—25° große Fraktion,
2. 25—30 „ „
3. 30—35 kleine Fraktion,
4. 35—40 sehr kleine Fraktion,
5. 40—45 „ „ „
6. 45—65 kleine Fraktion,
7. 65—66 mittelgroße Fraktion.

Die fraktionierte Destillation zeigt, daß bei den Temperaturen, bei welcher die Propionsäure übergehen sollte, nur ganz kleine Fraktionen erhalten werden, daß also die Menge der Propionsäure jedenfalls nur sehr gering sein kann.

Die einzelnen Fraktionen wurden dann der Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge unterworfen, die erhaltene Natronsalzlösung auf ein kleines Volumen eingedampft, mit der berechneten Menge $^n/_1$-Silbernitratlösung gefällt und das so gewonnene Silbersalz analysiert.

Analyse der Fraktion 1.

0,6268 g verbrauchten 95,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,4844 g Silbersalz gaben 0,3184 Ag.

	Ber. für essigsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	64,40

In der Fraktion 1 liegt also eine 91,70 prozentige Essigsäure vor.

Digitized by Google

Analyse der Fraktion 2.

0,6660 g verbrauchten 101,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,4548 g Silbersalz gaben 0,2902 Ag.

	Ber. für essigsaures	Ber. für propionsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	59 64	63,81

In Fraktion 2 liegt also eine wasserhaltige Essigsäure vor, welche mit geringen Mengen einer höheren Säure verunreinigt ist.

Analyse der Fraktion 3.

0,7944 g verbrauchten 115,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,4722 g Silbersalz gaben 0,2976 Ag.

	Ber. für essigsaures	Ber. für propionsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	59,64	63,02

Auch diese Fraktion, welche schon bedeutend kleiner ist als die vorhergehende, besteht zum allergrößten Teil aus Essigsäure.

Analyse der Fraktion 4.

0,1352 g verbrauchten 17,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,0762 g Silbersalz gaben 0,0472 Ag.

	Ber. für essigsaures	Ber. für propionsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	59,64	61,94

Diese sehr kleine Fraktion könnte eventuell aus einem Gemisch von Essigsäure und Propionsäure bestehen.

Analyse der Fraktion 5.

0,4750 g verbrauchten 64,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,4838 g Silbersalz gaben 0,2956 Ag.

	Ber. für essigsaures	Ber. für propionsaures Silber	Gef.
Ag	64,65	59,64	61,10

Auch diese sehr kleine Fraktion könnte eventuell aus einem Gemisch von Propionsäure und Essigsäure bestehen.

Analyse der Fraktion 6.

0,5238 g verbrauchten 61,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g „ 116,5 „ $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Propionsäure verbraucht 135,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

1,0 g Buttersäure verbraucht 113,6 „ $^n/_{10}$-NaOH.
0,5472 g Silbersalz gaben 0,3092 Ag.

	Ber. für propionsaures	Ber. für buttersaures Silber	Gef.
Ag	59,64	55,35	56,50

Diese Fraktion besteht zum allergrößten Teil schon aus Buttersäure.

Analyse der Fraktion 7.

0,5954 g verbrauchten 64,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5368 g Silbersalz gaben 0,2992 Ag.

	Ber. für buttersaures Silber	Gef.
Ag	55,35	55,74

Diese Fraktion besteht aus reiner Buttersäure.

Wie aus der fraktionierten Destillation und der Analyse der einzelnen Fraktionen hervorgeht, besteht das Säuregemisch aus großen Mengen Essigsäure und einer kleinen Menge Buttersäure. Propionsäure ist nicht oder nur in Spuren vorhanden. Über die Natur der Buttersäure, welche sich zum größten Teil unter den in Äther löslichen Säuren findet, soll weiter unten berichtet werden.

Die in dem Säuregemisch aufgefundene Essigsäure ist durch Oxydation von ursprünglich vorhandenem Acetaldehyd mit Silberoxyd entstanden; es kommen also in den Hainbuchenblättern verhältnismäßig reichliche Mengen Acetaldehyd vor.

Acetaldehyd ist schon verschiedentlich in Pflanzen nachgewiesen worden. So ist er von Schimmel & Co.[1]) in den ersten Anteilen des Campheröles aufgefunden worden. Ferner kommt er im Kümmelöl[2]), im Anisöl[3]) und im Veilchenwurzelöl[4]) vor. Gildemeister und Stephan[5]) fanden ihn im Rosmarinöl auf und Power und Kleber[6]) im amerikanischen Pfefferminzöl.

[1]) Geschäftsberichte **1888**, II, 8.
[2]) Geschäftsberichte **1889**, I, 8.
[3]) Geschäftsberichte **1899**, II, 32.
[4]) Geschäftsberichte **1908**, II, 62.
[5]) Arch. d. Pharm. **235**, 587 (1897).
[6]) Arch. d. Pharm. **232**, 639 (1894).

Digitized by Google

Vielleicht ist Acetaldehyd auch noch in einigen anderen ätherischen Ölen vorhanden. Opitz[1]) trennte aus dem ätherischen Öl des Sabadillsamens die Aldehyde mit Bisulfit ab, setzte sie wieder in Freiheit und führte sie in die entsprechenden Säuren über. Aus der Analyse der Bariumsalze schloß er, daß er in dem Gemisch die Aldehyde der Fettreihe von Formaldehyd bis zum Butyraldehyd vorliegen. Semmler[2]) konnte im Bärlauchöl einen äußerst niedrig siedenden Aldehyd nachweisen, dessen Natur jedoch nicht näher bestimmt wurde. Ferner konnte Aubert[3]) im Schafgarbenöl einen niedrig siedenden Aldehyd auffinden, ohne jedoch seine Natur näher zu bestimmen.

Wie aus dieser Literaturzusammenstellung hervorgeht, sind unsere Kenntnisse über das Vorkommen von Acetaldehyd in den Pflanzen recht kümmerlich. In grünen Pflanzenteilen wurde er bisher, außer in den Hainbuchenblättern, nur einmal im Pfefferminzöl, dem Destillat der Blätter der Pfefferminzpflanze, nachgewiesen. Dagegen wurde er in Samenölen öfters aufgefunden.

Verarbeitung der ätherischen Lösung.

Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei einem Druck von 18—19 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 55—110°,
2. 110—120°,
3. 120—136°.

Im Kolben blieb ein geringer gelbbrauner Rückstand; dieser wurde mit Äther aufgenommen, um besonders weiterverarbeitet zu werden.

Fraktion 3 wurde beim Erkalten auf Zimmertemperatur zum allergrößten Teile fest; die Krystall-

[1]) Arch. d. Pharm. **229**, 275 (1891).

[2]) Diese Annalen **241**, 90 (1887).

[3]) Journ. amer. chem. Soc. **24**, 778 (1902); Zentralbl. 1902. II, 798.

Digitized by Google

masse war nur mit wenig eines Öles durchtränkt. Aus Fraktion 2 schieden sich beim Stehen reichliche Mengen farbloser Krystalle ab; Fraktion 1 schied auch bei längerem Stehen nichts Festes ab und wurde auch beim Abkühlen auf -20° nicht fest. Die festen Anteile von Fraktion 2 wurden mit Fraktion 3 und die flüssigen Anteile von Fraktion 2 mit Fraktion 1 vereinigt.

Die flüssigen Anteile wurden mehrmals im Vakuum fraktioniert und gaben schließlich bei einem Druck von 15 mm folgende Fraktionen:

1. 45—60° sehr kleine Fraktion,
2. 60—65° nur wenige Tropfen,
3. 65—70° große Fraktion,
4. 70—75° „ „
5. 75—80° kleine „
6. 80—85° „ „
7. 85—95° sehr kleine Fraktion,
8. 95—100° „ „ „
9. 100—105° ein Tropfen,
10. 105—110° größere Fraktion,
11. 110—115° „ „
12. 115—120° „ „ .

Fraktion 1, welche stark nach Essigsäure roch, wurde mit den in Äther unlöslichen Säuren vereinigt und mit diesen zusammen verarbeitet. Die höheren Fraktionen 10—12 wurden teilweise schon bei Zimmertemperatur, teilweise beim Abkühlen auf 0° fest.

Um ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen zu bekommen, wurden die kleineren Fraktionen mit Natronlauge titriert, aus den erhaltenen Natronsalzlösungen die Silbersalze gefällt und diese analysiert.

Analyse der Fraktion 2.

0,2328 g verbrauchten 29,6 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 127,0 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
1,0 g Propionsäure verbraucht 135,0 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
1,0 g Buttersäure „ 113,6 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
0,3558 g Silbersalz gaben 0,1916 Ag.

Digitized by Google

	Ber. für propionsaures	buttersaures Silber	Gef.
Ag	59,64	55,35	57,06

Die Titration und die Silberbestimmung deuten darauf hin, daß in Fraktion 2 ein Gemisch von Propionsäure und Buttersäure vorliegt. Da aber weiter oben gezeigt werden konnte, daß Propionsäure in dem Gemisch der ätherunlöslichen Säuren nicht oder höchstens in Spuren vorkommt, so dürfte diese Fraktion auch keine Propionsäure enthalten, sondern aus einem Gemisch von viel Buttersäure und wenig Essigsäure bestehen.

Analyse der Fraktion 5.

0,6874 g verbrauchten 77,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 112,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Buttersäure verbraucht 113,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5856 g Silbersalz gaben 0,3216 Ag.

	Ber. für buttersaures Silber	Gef.
Ag	55,35	54,92

Die Titration und die Silberbestimmung deuten darauf hin, daß in dieser Fraktion fast reine Buttersäure, welche mit sehr geringen Mengen einer höheren Säure verunreinigt ist, vorliegt.

Analyse der Fraktion 6.

0,5524 g verbrauchten 60,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 109,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Buttersäure verbraucht 113,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Valeriansäure „ 98,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5218 g Silbersalz gaben 0,2836 Ag.

	Ber. für buttersaures	valeriansaures Silber	Gef.
Ag	55,35	51,64	54,35

Die Titration und die Silberbestimmung deuten darauf hin, daß ein Gemisch von viel Buttersäure und wenig Valeriansäure in dieser Fraktion vorliegt.

Analyse der Fration 7.

0,3394 g verbrauchten 35,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 105,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Buttersäure verbraucht 113,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Valeriansäure „ 98,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

Die Titration deutet darauf hin, daß in dieser Fraktion ein Gemisch von Buttersäure und Valeriansäure vorliegt.

Analyse der Fraktion 9.

0,1284 g verbrauchten 12,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 96,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Valeriansäure verbraucht 98,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Nach der Titration liegt in dieser Fraktion Valeriansäure gemischt mit wenig einer höheren Säure vor.

Aus den eben aufgeführten Analysen geht hervor, daß in dem Säuregemisch *wenig Essigsäure, viel Buttersäure, vielleicht etwas Valeriansäure und höhere Säuren vorhanden sind.*

Die beiden großen Fraktionen 3 und 4, in welchen nach dem Siedepunkte die Buttersäure vorhanden sein mußte, wurde mehrmals fraktioniert und schließlich bei einem Druck von 14 mm folgende Fraktion erhalten:

1. 64—66° kleiner Vorlauf,
2. 66—68,5° große Fraktion,
3. 68,5—69° nur 3 Tropfen.

Analyse der Fraktion 2.

0,5980 g verbrauchten 68,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 113,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Buttersäure verbraucht 113,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5094 g Silbersalz gaben 0,2830 Ag.

	Ber. für buttersaures Silber	Gef.
Ag	55,35	55,56

In Fraktion 2 liegt also reine Buttersäure vor.

Um zu entscheiden, ob Normalbuttersäure oder Isobuttersäure vorlag, wurde 1 g der Säure in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung unter Erwärmen mit überschüssigem gefällten Calciumcarbonat versetzt, von nicht Gelöstem abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsiccator bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,1752 g enthielten 0,0140 H_2O.
0,1752 g gaben 0,1038 $CaSO_4$.

Digitized by Google

Ber. für buttersauren Kalk 1 aq		Gef.
H_2O	7,76	7,99
Ca	17,28	17,42

Die Mutterlauge des Salzes gab beim Erwärmen im Wasserbade eine reichliche Abscheidung von farblosen blättchenförmigen Krystallen.

Ein weiterer Unterschied zwischen normalem und isobuttersaurem Kalk wurde in dem Verhalten ihrer kalt gesättigten wäßrigen Lösung gegen Aceton gefunden. Wird eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von buttersaurem Kalk mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt, so erstarrt das Ganze sofort zu einem dicken Brei feiner farbloser Blättchen. Abgesaugt, zuerst mit Aceton, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,5804 g enthielten 0,0458 H_2O.

0,5804 g gaben 0,3412 $CaSO_4$.

Ber. für buttersauren Kalk 1 aq		Gef.
H_2O	7,76	7,89
Ca	17,28	17,32

Es liegt also in dem durch Aceton gefällten Salz *normalbuttersaurer Kalk* + 1 Wasser vor.

Wird eine kaltgesättigte wäßrige Lösung von isobuttersaurem Kalk mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt, so bleibt die Lösung zunächst klar; nach einiger Zeit beginnen sich sehr feine farblose Nadeln abzuscheiden, und nach etwa einer Stunde ist der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Brei feiner farbloser Nadeln erstarrt. Das Aussehen dieser Krystalle unterscheidet sich in ganz charakteristischer Weise von dem auf dieselbe Weise gewonnenen normalbuttersauren Kalk. Abgesaugt, mit Aceton, dann mit Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Feine, farblose, seidenglänzende Nadeln.

0,6130 g gaben 0,2024 $CaSO_4$.

Ber. für isobuttersauren Kalk + 4 aq		Gef.
Ca	14,02	14,01

In dem Salz liegt also isobuttersaurer Kalk +

Digitized by Google

4 Wasser vor, während das durch Krystallisation aus wäßriger Lösung gewonnene Salz 5 Wasser enthalten soll.

Die wäßrige kaltgesättigte Lösung des aus den Pflanzen gewonnenen buttersauren Kalks wurde mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt; der Inhalt des Gefäßes erstarrte sofort zu einem dicken Brei farbloser blättriger Krystalle, welche 1 Mol. Wasser enthielten.

Aus dem Wassergehalt von ein Molekül des durch Eindunsten seiner wäßrigen Lösung gewonnenen Kalksalzes, aus dem Verhalten seiner kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen, wobei eine reichliche Krystallabscheidung erfolgt, und aus dem Verhalten seiner kalt gesättigten Lösung gegen Aceton geht mit Sicherheit hervor, daß in der fraglichen Buttersäure die Normalverbindung vorliegt. Diese Normalbuttersäure ist aus den Pflanzendestillaten durch Oxydation mit Silberoxyd entstanden. Sie hat also als Muttersubstanz den Normalbutyraldehyd. n-Butyraldehyd kommt also in reichlicher Menge in den Hainbuchenblättern vor.

Die bisherigen Angaben über das Vorkommen von Butyraldehyd in den Pflanzen sind außerordentlich spärlich und unbestimmt.

Voiry[1]) konnte aus dem Öl von Eucalyptus globulus durch fraktionierte Destillation einen zwischen 70—100° siedenden Anteil gewinnen, welcher die Eigenschaften der Aldehyde besaß. Dieser Anteil konnte durch weitere Fraktionierung in zwei Aldehyde zerlegt werden, welche sich als Butyraldehyd und Valeraldehyd erwiesen. Über die Art der Charakterisierung ist nichts angegeben; auch sind anscheinend keine Analysen gemacht worden, so daß es unsicher bleibt, ob überhaupt Butyraldehyd vorlag. In demselben Öl konnten auch Schimmel & Co.[2]) Aldehyde der Fettreihe nachweisen, unter denen vielleicht Butyraldeldyd vorhanden ist.

In den niedrig siedenden Fraktionen des Cajeputöls

[1]) Bulletin soc. chim. II, **50**, 106 (1888).

[2]) Geschäftsbericht 1888, I, 18.

Digitized by Google

(Melaleuca leucadendron) konnte Voiry[1]) ein Aldehydgemisch nachweisen, welches nach seinen Angaben aus Butyraldehyd und Valeraldehyd bestand; auch hier sind weder Analysen noch andere Charakterisierungsmerkmale angegeben, so daß es unsicher bleibt, ob überhaupt Butyraldehyd vorlag.

Baker und Smith[2]) fanden in dem Öl von Melaleuca nodosa Sm. kleine Mengen Aldehyde, welche entweder Butyr- oder Valeraldehyd waren. Jedoch ist diese Angabe außerordentlich unsicher, da die Gegenwart dieser Aldehyde ausschließlich aus dem Geruch des Öles geschlossen wurde.

Bertrand[3]) konnte durch Ausschütteln von Niaouliöl (Melaleuca viridiflora) mit Bisulfitlösung ein Aldehydgemisch gewinnen, welches in der Hauptsache aus Benzaldehyd bestand. Ein kleiner Vorlauf zeigte den Geruch nach Butyraldehyd oder nach Valeraldehyd.

Opitz[4]) konnte, wie schon früher erwähnt, aus dem ätherischen Sabadillsamenöl ein Aldehydgemisch gewinnen, welches er in die Barytsalze der betreffenden Säuren verwandelte. Opitz glaubt, daß in dem so gewonnenen Salz ein Gemisch vorlag. Beim Ansäuern trat unverkennbar (!) der Geruch nach Isobuttersäure auf; es muß also in dem Aldehydgemisch Isobutyraldehyd vorhanden gewesen sein. Auch diese Angaben sind außerordentlich unsicher; sie lassen nicht erkennen, ob überhaupt Butyraldehyd vorlag und viel weniger noch, welches der beiden Isomeren.

Aus dieser Literaturzusammenstellung geht hervor, daß Butyraldehyd mit Sicherheit noch nicht in Pflanzen nachgewiesen worden ist; keinesfalls läßt sich aus den

---

[1]) Bulletin soc. chim. II, 50, 108 (1888).

[2]) Journ. and Proceedings of the Royal Soc. of N. S. Wales 41, 196 (1907). Ref. Schimmel & Co., Geschäftsbericht 1908, II, 22.

[3]) Bulletin soc. chim. III, 9, 433 (1893).

[4]) Arch. d. Pharm. 229, 281 (1891).

Digitized by Google

vorhandenen Notizen entnehmen, ob die als Butyraldehyd angesprochene Substanz Iso- oder Normalbutyraldehyd war. Es ist deshalb durch nichts begründet, daß in dem biochemischen Handlexikon von Abderhalden die vorliegenden Angaben auf Normalbutyraldehyd bezogen werden. In dem ausgezeichneten Werke von Semmler „Die ätherischen Öle" wird richtigerweise die Frage offen gelassen und ebenso in dem Werke von Gildemeister und Hofmann „Die ätherischen Öle". *Daß Butyraldehyd, und zwar Normalbutyraldehyd in den Pflanzen vorkommt, ist durch unsere Untersuchungen zum ersten Male sicher nachgewiesen.*

Die höher als die Buttersäure siedenden Fraktionen 10—12 (siehe S. 113), die zum Teil schon bei Zimmertemperatur erstarrten, wurden durch Eis gekühlt, die abgeschiedenen Krystalle scharf abgesaugt und mit der ursprünglichen Fraktion 3 (siehe S. 112) vereinigt. Das erhaltene Öl wurde aufbewahrt.

Fraktion 3 war, wie schon früher gesagt, mit wenig Öl durchtränkt. Die Krystallmasse wurde scharf abgesaugt, das erhaltene Öl auf 0° abgekühlt und der erhaltene Krystallbrei nochmals scharf abgesaugt. Das so gewonnene Öl wurde mit den obigen Anteilen von Fraktion 10—12 vereinigt. Die festen Krystalle wurden einmal aus Petroläther umkrystallisiert; farblose Nadeln, die bei 32—33° schmelzen. Es liegt also α,β-Hexylensäure vor.

In den Hainbuchenblättern kommen also, wie auch schon in der ersten Mitteilung nachgewiesen wurde, reichliche Mengen α,β-Hexylenaldehyd vor.

Was die Menge des Hexylenaldehyds anbelangt, so ist sie schätzungsweise 15—20 mal so groß als die Summe aller anderen Aldehyde.

Die etwas weiter oben erwähnten, öligen Anteile von Fraktion 10—12 und von Fraktion 3 wurden mehrmals im Vakuum fraktioniert und gaben schließlich bei 13 mm folgende Fraktionen:

Digitized by Google

1. 100—105°.
2. 105—108°.
3. 108—111°.

Beim Abkühlen auf 0° schieden sich aus Fraktion 3 einige farblose Nadeln aus; Fraktion 1 und 2 blieben flüssig. Beim Abkühlen auf — 20° wird Fraktion 3 vollständig fest und bleibt es auch dann, wenn sie auf 0° erwärmt wird. Fraktion 2 erstarrt beim Abkühlen auf — 20° sehr allmählich zu einem dicken Krystallbrei und schmilzt beim Einstellen in Eis wieder vollständig. Nach ihrem Verhalten besteht Fraktion 3 zum allergrößten Teil aus Hexylensäure und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Analyse der Fraktion 1.

0,3410 g verbrauchten 31,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 92,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Valeriansäure verbraucht 98,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Hexylensäure „ 87,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5022 g Silbersalz gaben 0,4292 Ag.

	Ber. für valeriansaures	Ber. für hexylensaures Silber	Gef.
Ag	51,64	48,84	49,62

Nach der Titration und der Analyse des Silbersalzes liegt ein Gemisch von Hexylensäure und Valeriansäure vor; Bromlösung wird von dem Gemisch augenblicklich entfärbt. Nach der Titration müßte das Gemisch aus 52 Proz. Hexylensäure und 48 Proz. Valeriansäure bestehen. Läge ein Gemisch von Buttersäure und Hexylensäure vor, so müßte es aus 81 Proz. Hexylensäure und 19 Proz. Buttersäure bestehen. Ein so zusammengesetztes Gemisch von Buttersäure und Hexylensäure erstarrt aber beim Abkühlen auf 0° fast vollständig, was mit den Eigenschaften von Fraktion 1 nicht übereinstimmt. Außerdem sprechen die Siedepunkte dafür, daß keine Buttersäure in den Fraktionen vorhanden ist.

Analyse der Fraktion 2.

0,4434 g verbrauchten 40,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 90,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Valeriansäure verbraucht 98,0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

1,0 g Hexylensäure verbraucht 87,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5712 g Silbersalz gaben 0,2814 Ag.

	Ber. für		Gef.
	valeriansaures	hexylensaures Silber	
Ag	51,64	48,84	49,26

Nach der Titration und der Analyse des Silbersalzes liegt auch hier ein Gemisch von Hexylensäure und Valeriansäure vor, und zwar würde es nach der Titration aus 75 Proz. Hexylensäure und 25 Proz. Valeriansäure bestehen. Falls das Gemisch sich aus Hexylensäure und Buttersäure zusammensetzen würde, müßte es aus 90 Proz. Hexylensäure und 10 Proz. Buttersäure bestehen; letzteres kann aber nicht der Fall sein, da schon ein Gemisch von Hexylensäure und viel mehr Buttersäure beim Abkühlen auf 0° erstarrt.

Die Ergebnisse der früheren Analysen der kleinen Mittelfraktionen und die der eben aufgeführten lassen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, daß in dem Gemisch auch Valeriansäure vorkommt. Die Valeriansäure ist aus den Pflanzendestillaten durch Oxydation mit Silberoxyd entstanden; sie hat also Valeraldehyd als Muttersubstanz. Valeraldehyd kommt also auch höchst wahrscheinlich in den Hainbuchenblättern vor.

Valeraldehyde sind in verschiedenen Pflanzen nachgewiesen worden, jedoch blieb meistens unentschieden, welcher der möglichen Valeraldehyde vorlag. Normalvaleraldehyd ist wohl kaum in den Pflanzen zu erwarten, da auch die Normalvaleriansäure bisher in ihnen noch nicht nachgewiesen worden ist. Die in den Pflanzen vorkommenden Valeraldehyde dürften deshalb wohl Isovaleraldehyd und Methyläthylacetaldehyd oder wahrscheinlicher ein Gemisch dieser beiden Aldehyde sein, zumal auch die diesen Aldehyden entsprechenden Säuren, die Isovaleriansäure und die Methyläthylessigsäure, in Pflanzen öfters vorkommen und zwar meistens als Gemisch. Das Vorhandensein dieser beiden Aldehyde in den Pflanzen ist ja auch a priori zu erwarten, da sie

Digitized by Google

nach der Aminosäurebildungshypothese von Treub, welche diese Säuren aus den Aldehyden nach der Cyanhydrinreaktion entstehen läßt, die Muttersubstanz des Leucins und Isoleucins sind.

Valeraldehyde unbekannter Konstitution sind von Voiry[1]) im ätherischen Öl von Melaleuca leucadendron und von Baker und Smith[2]) im äherischen Öl von Melaleuca nodosa wahrscheinlich gemacht worden. Wahrscheinlich ist auch im Niaouliöl, dem ätherischen Öl von Melaleuca viridiflora, von Bertrand[3]) Valeraldehyd aufgefunden worden. Im ätherischen Öl von Eucalyptus rostrata[4]) und von Eucalyptus globulus kommt nach den Untersuchungen von Schimmel & Co.[5]) und von Voiry[6]) dieser Aldehyd vor. Im Nelkenöl haben Schimmel & Co.[7]) sein Vorkommen wahrscheinlich gemacht. Nach Bertram und Gildemeister[8]) kommt er vielleicht im Kessoöl und nach Schimmel & Co.[9]) im Lavendelöl vor.

Isovaleraldehyd ist sicher von Power und Kleber[10]) im amerikanischen Pfefferminzöl und von Roure-Bertrand[11]) fils im französischen Pfefferminzöl aufgefunden worden. Im Sandelholzöl konnte Schimmel & Co.[12]) Isovaleraldehyd nachweisen.

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1539 (1888); Bulletin soc. chim. II, **50**, 108 (1888).

[2]) Journ. and Proc. of the Royal Soc of N. S. Wales **41**, 196 (1907).

[3]) Bulletin soc. chim. III, **9**, 432 (1893); Comp. rend. **116**, 1070 (1893).

[4]) Schimmel & Co., Geschäftsbericht **1890**, II, 40.

[5]) Schimmel & Co., Geschäftsbericht **1888**, I, 18.

[6]) Bulletin soc. chim. II, **50**, 106 (1888); Compt. rend. **106**, 1419 (1888).

[7]) Schimmel & Co., Geschäftsbericht **1902**, I, 44.

[8]) Arch. d. Pharm. **228**, 483 (1890).

[9]) Schimmel & Co., Geschäftsbericht **1903**, I, 41.

[10]) Arch. d. Pharm. **232**, 659 (1894).

[11]) Roure-Bertrand fils, Geschäftsbericht **1908**, April, 15; **1909**, April, 40.

[12]) Schimmel & Co., Geschäftsbericht **1910**, II, 94.

Digitized by Google

Wenn auch in den letzten drei Fällen sicher Valeraldehyd nachgewiesen worden ist, so bleibt doch immer noch die Frage offen, ob nicht ein Gemisch von Isovaleraldehyd und Methyläthylacetaldehyd vorlag.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, sind unsere Kenntnisse über das Vorkommen von Valeraldehyden in den Pflanzen noch recht ärmlich.

Es wurde früher erwähnt (siehe S. 112), daß bei der ersten Fraktionierung der in Äther löslichen Säuren im Kolben ein geringer gelbbrauner Rückstand blieb. Dieser Rückstand von mehreren Destillationen lieferte, bei 14 mm fraktioniert, folgende Fraktionen:

1. 115—124°.
2. 124—134°.
3. 134—158°.

Im Kolben blieb ein dunkel gefärbter Rückstand. Fraktion 1 und 2 wurden beim Abkühlen durch Eis fest: beim Erwärmen auf Zimmertemperatur blieb Fraktion 1 zum allergrößten Teil fest; sie besteht als hauptsächlich aus Hexylensäure und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Fraktion 2 wurde beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder flüssig; sie war schwach gelb gefärbt. Die gelbgrüne Fraktion 3 wurde beim Abkühlen auf 0° nicht fest.

Analyse der Fraktion 2.

0,4804 g verbrauchten 39,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 82,8 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g Hexylensäure verbraucht 87,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5316 g Silbersalz gaben 0,2510 Ag.

Ber. für hexylensaures Silber		Gef.
Ag	48,84	47,22

In Fraktion 2 liegt also ein Gemisch von Hexylensäure und einer höheren Säure vor.

Analyse der Fraktion 3.

0,5820 g verbrauchten 39,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
1,0 g verbraucht 67,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
0,5246 g Silbersalz gaben 0,2228 Ag.

Gef. Ag 42,47.

Digitized by Google

Die Titration und die Silberbestimmung zeigen, daß in Fraktion 3 ein Gemisch von höheren Säuren als Hexylensäure vorliegt. Das höchste Glied ist mindestens eine Nonylensäure. Das Aussehen dieser höchsten Fraktionen, der Geruch und auch der Siedepunkt erinnert sehr an die höheren ungesättigten Säuren, welche unter den flüchtigen Säuren der Hainbuche aufgefunden wurden.

Es kommen also außer dem Hexylenaldehyd auch noch andere höhere flüchtige Aldehyde, deren höchstes Glied mindestens ein Nonylenaldehyd ist, in der Hainbuche vor.

Die flüchtigen Alkohole der Hainbuchenblätter.

Die Abtrennung der flüchtigen Alkohole ist bereits weiter oben beschrieben worden.

Die Alkohole wurden in zwei verschiedenen Portionen verarbeitet. Die erste Verarbeitung wurde unternommen, sobald genügend Material vorhanden war, um eine Vakuumdestillation ausführen zu können. — Die ätherische Lösung der Alkohole wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert; es hinterblieb ein gelbliches Öl, welches intensiv, aber angenehm nach Rosen roch. Das Öl ergab bei 30 mm folgende Fraktionen:

1. 53—65°.
2. 65—75°.
3. 75—85°.
4. 85—105°.
5. 105—115°.

Im Kolben blieb nur ein geringer Rückstand. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit Ausnahme der höheren weiter fraktioniert und schließlich bei einem Druck von 21 mm eine reichliche Fraktion vom Siedep. 65 bis 67,5° erhalten. Farbloses Öl von nicht unangenehmem, aber *nicht* rosenartigem Geruch; den Rosengeruch besitzen die höher siedenden Anteile.

0,1726 g gaben 0,4400 CO_2 und 0,1892 H_2O.
0,2303 g „ 0,5885 CO_2 „ 0,2483 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für		Gef.	
	$C_5H_{10}O$	$C_5H_{12}O$		
C	69,70	68,11	69,52	69,69
H	11,71	13,73	12,26	12,07

Die Analysen zeigen, daß in dem Alkohol ein Pentylenalkohol vorliegt. Daß der Körper kein Keton ist, geht daraus hervor, daß er mit Semicarbazid nicht reagiert.

Die übrigen Fraktionen waren zu klein, um durch Destillation weiter gereinigt werden zu können; sie wurden deshalb mit dem später gewonnenen Alkoholgemisch vereinigt. Die endgültige Verarbeitung wurde erst vorgenommen, als die gesamte Ausbeute an Alkohol aus den 1500 kg Hainbuchenblättern (17 g) beisammen war. Diese 17 g wurden mehrmals fraktioniert und gaben schließlich bei 16—17 mm folgende größere Fraktionen:

1. 35—42°.
2. 41—47°.
3. 60—64°.
4. 98—105°.
5. 110—112°.

Analyse der Fraktion 5.

0,1892 g gaben 0,5135 CO_2 und 0,1749 H_2O.
0,2243 g „ 0,6307 CO_2 „ 0,2221 H_2O.

	Ber. für			Gef.	
	$C_8H_{14}O$	$C_8H_{13}O$	$C_8H_{12}O$		
C	76,12	76,74	77,36	76,57	76,69
H	11,19	10,47	9,74	10,70	11,05

Die Analyse würde am besten auf einen Körper $C_8H_{13}O$ stimmen; ein derartiger Körper ist aber unwahrscheinlich. Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, daß diese Fraktion in der Hauptsache aus einem Körper $C_8H_{14}O$ besteht, welcher mit kleinen Mengen eines höher siedenden Körpers von höherem Kohlenstoffgehalt verunreinigt ist.

Analyse der Fraktion 4.

0,2082 g gaben 0,5832 CO_2 und 0,2113 H_2O.
0,2591 g „ 0,7228 CO_2 „ 0,2582 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.	
C	76,12	76,40	76,08
H	11,19	11,35	11,15

In dieser Fraktion, welche intensiv nach Rosen riecht, liegt also ein Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O$ vor. Dem Methylheptenon, welches ja schon öfters in Pflanzen nachgewiesen wurde, kommt dieselbe Zusammensetzung zu. Jedoch liegt der Siedepunkt des Methylheptenons niedriger als der dieser Fraktion; ein von Kahlbaum bezogenes Präparat von reinem Methylheptenon roch auch ganz anders als Fraktion 4. Um sicher zu entscheiden, daß der Körper $C_8H_{14}O$ kein Keton, vor allem kein Methylheptenon ist, wurde seine Fähigkeit ein Semicarbazon zu bilden mit der des Methylheptenons verglichen. Hierfür wurde die von Zelinsky[1]) angegebene Mischung von 1 Tl. Semicarbazidchlorhydrat, 1 Tl. Kaliumacetat und 3 Tln. Wasser benutzt. Je etwa $^1/_2$ ccm dieser Mischung wurde mit einem Tröpfchen Methylheptenon und mit dem Körper $C_8H_{14}O$ versetzt und kräftig umgeschüttelt. Schon nach ganz kurzer Zeit hatte sich das Methylheptenon in das farblose, flockige Semicarbazon verwandelt, während $C_8H_{14}O$ auch nach achtstündigem Stehen mit der Mischung ölig geblieben war und seinen Geruch beibehalten hatte. In dem *Körper* $C_8H_{14}O$ *liegt also sicher ein Alkohol vor.* Der Körper gibt beim längeren Stehen mit Phenylisocyanat ein festes Phenylurethan; die gewonnene Menge war jedoch zu gering, um damit eine Analyse ausführen zu können.

Analyse der Fraktion 1.

0,1924 g gaben 0,4797 CO_2 und 0,1988 H_2O.
0,1683 g „ 0,4215 CO_2 „ 0,1769 H_2O.
Atomverhältnis aus Analyse 1:

C	4,54	H	9,18	O	1.
C	4,57	H	9,37	O	1.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1541 (1897).

Digitized by Google

	Ber. für			Gef.	
	C_4H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{10}O$		
C	66,61	64,79	69,70	68,00	68,31
H	11,19	13,60	11,71	11,56	11,76

Ein Gemenge von Butenol und Butylalkohol kann in Fraktion 1 nicht vorliegen, wie ein Vergleich der für diese beiden Alkohole berechneten Zahlen lehrt. Wahrscheinlicher ist, daß in Fraktion 1 ein Gemenge von Butenol und dem nächst höheren Homologen, dem Pentenol, welches ja bereits in dem Alkoholgemisch nachgewiesen wurde, vorliegt.

Analyse der Fraktion 2.

0,2466 g gaben 0,6253 CO_2 und 0,2552 H_2O.
0,2108 g „ 0,5346 CO_2 „ 0,2172 H_2O.

Gef.:	C	69,16	69,16
	H	11,57	11,52

In dieser Fraktion liegt nach der Analyse ein Gemisch von viel Pentenol und wenig Butenol vor.

Während die Fraktionen 1, 2, 4 und 5 so klein waren, daß ihre Menge eben genügte, um die Analysen auszuführen und einige qualitative Reaktionen anzustellen, war Fraktion 3 recht groß. Diese Fraktion besteht, wie hier gleich vorausgeschickt werden mag, aus einem Alkoholgemisch von annähernd gleichem Siedepunkt. Sie wurde weiteren Fraktionierungen unterworfen und die einzelnen Fraktionen analysiert. Die einzelnen Fraktionen rochen immer sehr angenehm nach Rosen; es gelang nicht, wie bei der ersten Verarbeitung, eine Fraktion zu erhalten, die keinen Rosengeruch mehr besaß. Sämtliche Fraktionen entfärbten Bromlösung augenblicklich. Bei der ersten Destillation wurden bei einem Druck von 14 mm folgende Fraktionen erhalten:

1. Vorlauf bis 63°.
2. 63—64°.
3. 64—66°.

Im Kolben blieb kein Rückstand.

Analyse von Fraktion 1.

0,1670 g gaben 0,4293 CO_2 und 0,1771 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_5H_{10}O$	Gef.
C	69,70	62,93
H	11,71	11,86

Diese Fraktion besteht in der Hauptsache aus Pentylenalkohol gemischt mit wenig Butylenalkohol.

Analyse der Fraktion 2.

0,1796 g gaben 0,4663 CO_2 und 0,1815 H_2O.
0,2212 g „ 0,5746 CO_2 „ 0,2342 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_5H_{10}O$	$C_6H_{12}O$		
C	69,70	71,94	70,81	70,85
H	11,71	12,08	11,31	11,85

Diese Fraktion besteht aus einem Gemenge von Pentenol und Hexenol.

Analyse der Fraktion 3.

0,1935 g gaben 0,5061 CO_2 und 0,2085 H_2O.

	Ber. für		Gef.
	$C_5H_{10}O$	$C_6H_{12}O$	
C	69,70	71,94	71,33
H	11,71	12,08	12,06

Auch diese Fraktion besteht aus Pentenol und Hexenol.

Fraktion 2, nochmals sorgfältig fraktioniert, gab bei 15 mm folgende Fraktionen:

1. Vorlauf bis 58°.
2. 58—60.
3. 60—62.
4. 62—63.

Analyse der Fraktion 2.

0,1533 g gaben 0,4006 CO_2 und 0,1552 H_2O.

	Ber. für		Gef.
	$C_5H_{10}O$	$C_6H_{12}O$	
C	69,70	71,94	71,27
H	11,71	12,08	11,33

Gemisch von viel Hexenol und wenig Pentenol.

Analyse der Fraktion 3.

0,1828 g gaben 0,4774 CO_2 und 0,1956 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für		Gef.
	$C_5H_{10}O$	$C_6H_{12}O$	
C	69,70	71,94	71,23
H	11,71	12,08	11,97

Auch hier liegt ein Gemisch von wenig Pentenol und viel Hexenol vor.

Analyse der Fraktion 4.

0,1946 g gaben 0,5136 CO_2 und 0,2064 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{12}O$	Gef.
C	71,94	71,98
H	12,08	12,14

In dieser Fraktion liegt reines Hexenol vor.

Aus den Fraktionen 3 und 4 wurde versucht, Urethane zu erhalten. Sie wurden mit den berechneten Mengen Phenylisocyanat gemischt, wobei in beiden Fällen eine sehr erhebliche Wärmeentwicklung eintrat. Aber selbst nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus dem Versuch mit Fraktion 4 nur sehr geringfügige Krystallmengen aus; etwas größer war die Krystallabscheidung bei dem Versuch mit Fraktion 3.

Die noch vorhandenen Reste von Fraktion 2 und 3 und Fraktion 1 wurden zusammengegeben und nach der Methode von Willstätter in ätherischer Lösung der Reduktion mit Platinmohr und Wasserstoff unterworfen, bis Bromlösung nicht mehr entfärbt wurde. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei einem Druck von 12 mm fraktioniert.

1. Vorlauf bis 59°.
2. 59—61.

Der Kolben war leer.

Der Vorlauf roch stark nach Fuselöl, ein weiterer Beweis dafür, daß in dem Gemisch der ungesättigten Alkohole ein Pentenol (wahrscheinlich der Isoreihe angehörend) vorhanden ist. Fraktion 2 roch ebenfalls noch fuselig, aber nicht mehr so unangenehm wie der Vorlauf.

Analyse der Fraktion 2.

0,2331 g gaben 0,5873 CO_2 und 0,2765 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für		Gef.
	$C_6H_{14}O$	$C_5H_{12}O$	
C	70,51	68,11	68,72
H	13,81	13,73	13,27

In dem reduzierten Körper liegt also ein Gemisch von Amylalkohol und Hexylalkohol vor.

Nach den vorliegenden Untersuchungen bestehen die Alkohole der Hainbuchenblätter aus einem Gemisch von Butenol, Pentenol, Hexenol, einem Alkohol $C_8H_{14}O$ und einem oder mehreren höheren Alkoholen.

Butenole und Pentenole sind bisher in den Pflanzen nicht nachgewiesen worden. Ein Hexenol wurde von van Romburgh[1]) im ätherischen Teeblätteröl aufgefunden. Seine Konstitution wurde allerdings nicht mit voller Sicherheit ermittelt, jedoch deutet sein Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln, bei deren Einwirkung n-Buttersäure gebildet wird, darauf hin, daß ein α-Hexen-2-ol-1 vorliegt:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—OH.$$

Ob der von uns in den Hainbuchenblättern aufgefundene Hexylenalkohol mit dem aus Teeblättern identisch ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, jedoch ist es wahrscheinlich. Über die Konstitution der andern Alkohole läßt sich vorläufig nichts aussagen; die Konstitutionsbestimmung muß verschoben werden, bis mehr Material vorliegt.

In den Hainbuchenblättern kommen nach unseren bisherigen Untersuchungen folgende mit Wasserdampf flüchtige Körper vor:

Ameisensäure,
Essigsäure,
Hexylensäure,
ein oder mehrere höhere Homologe dieser Hexylensäure,
Acetaldehyd,
n-Butyraldehyd,
Valeraldehyd,
α,β-Hexylenaldehyd,
mehrere höhere Homologe dieses Aldehyds,
Butenol,
Pentenol,
Hexenol,
ein Alkohol $C_8H_{14}O$,
ein oder mehrere höhere Alkohole.

[1]) Ber. d. botan. Gartens in Buitenzorg 1895, 119.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Breslau].

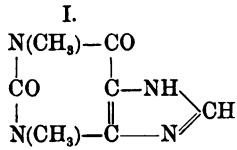
I. 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol;

von *Heinrich Biltz* und *Karl Strufe*.

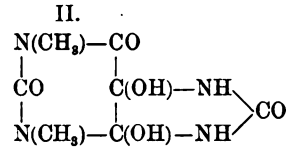
(Eingelaufen am 3. März 1914.)

Nachdem es jetzt vor etwa drei Jahren geglückt war, Theobromin direkt zu 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol[1]) zu oxydieren, wurde die Oxydation des *Theophyllins* (I) in Angriff genommen. Dabei mußte 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol (II) entstehen.

I.



II.



Immerhin war es ungewiß, ob sich diese Umsetzung verwirklichen lassen würde, da 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol im Glyoxalonringe kein Alkyl enthält, und solche Glyoxalonglykole nach früheren Erfahrungen[2]) weniger beständig sind. Der Versuch zeigte aber, daß sich das 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol durch Oxydation von Theophyllin in einer Ausbeute von etwa 40 Proz. gewinnen ließ; auch konnte das gleiche Glykol mit rund 90 Proz. Ausbeute synthetisch aus Dimethylalloxan und Harnstoff bereitet werden. Es ist also ein verhältnismäßig leicht zugänglicher Stoff.

Das 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol interessierte uns besonders, weil es das erste Harnsäureglykol ist, in dem der Pyrimidinring völlig, der Glyoxalonring aber gar nicht am Stickstoff alkyliert ist. Nach einem früher entwickelten Prinzipe[3]) war zu erwarten, daß es sich bei Spaltungsversuchen nicht im ersteren, sondern im Glyoxalon-

[1]) H. Biltz, E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1524 (1911).
[2]) H. Biltz, Diese Annalen **368**, 156 (1909).
[3]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1632 (1910).

Digitized by Google

ringe aufspaltet und sich dadurch von den bisher näher untersuchten Harnsäureglykolen sehr wesentlich unterscheidet. In der Tat gelang es nicht, den auf Spaltung des Pyrimidinringes beruhenden *Kaffolidabbau* zu bewerkstelligen: entweder trat keine Umsetzung ein, oder der Glyoxalonring öffnete sich. Letzteres fand statt beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig auf 100°, wobei sich Harnstoff bildete; oder beim Erhitzen mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, wobei Amalinsäure entstand[1]); oder mit Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur: die dabei erhaltene tiefrote Lösung enthielt jedenfalls *Tetramethylmurexid*[1]). Wurden aber die zwei am Stickstoff stehenden Wasserstoffatome des Glyoxalonringes durch Silber und dann durch Methyl ersetzt, so spaltete sich sofort der Glyoxalonring auf, und Allokaffein[1]) entstand.

Wir erblicken in dem geschilderten Verhalten des 1,3-Dimethyl-harnsäureglykols eine erneute Bestätigung der seiner Zeit über die C-N-Bindung geäußerten Ansicht. 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol steht in der geringen Festigkeit des Glyoxalonringes dem früher eingehend untersuchten Diphenyl-glyoxalonglykole[2]) nahe.

Experimenteller Teil.

1,3-Dimethyl-harnsäureglykol aus Theophyllin.

In ein Gemisch von 2 g fein gepulvertem Theophyllin und 50 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur unter Schütteln ein kräftiger Chlorstrom geleitet, bis — nach etwa 2—3 Minuten — alles in Lösung[3]) gegangen war. Dann wurde das freie Chlor mittels Durchsaugens eines Luftstromes entfernt, und die Lösung auf dem Wasserbade unter Druckverminderung zum dünnen Sirup eingeengt. Beim Stehen im Vakuumexsiccator über

[1]) Diese Versuche wurden schon früher veröffentlicht von H. Biltz, M. Heyn, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1666 (1912).

[2]) H. Biltz, Diese Annalen **368**, 167 (1909).

[3]) Über den Mechanismus der Umsetzung vgl. H. Biltz, E. Topp, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1526 (1911).

Digitized by Google

Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd kristallisierte das Glykol in etwa 24 Stunden aus; durch Animpfen und Ankratzen der Wandung konnte die Krystallabscheidung beschleunigt werden. Die dicke Krystallmasse wurde auf Ton gestrichen und aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0,9 g (ber. 2,3 g), d. h. etwa 40 Proz. der berechneten Ausbeute. Schmelzp. 183° unter Rötung und Zersetzung am kurzen Thermometer. Nach dieser Vorschrift wurden größere Mengen *1,3-Dimethyl-harnsäureglykol* hergestellt; es zeigte sich, daß es nicht vorteilhaft ist, mehr als 2 g Theophyllin in einer Portion zu verarbeiten, da die Ausbeute dann sinkt.

0,1336 g gaben 0,1782 CO_2 und 0,0563 H_2O.
0,1312 g „ 28,3 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5N_4$	Gef.
C	36,5	36,4
H	4,4	4,7
N	24,4	24,2

Der Stoff löst sich sehr leicht in heißem Wasser und Eisessig; weniger in Alkohol; noch weniger in Essigester, Chloroform, Benzol; und kaum in Äther. Aus Wasser kamen bei langsamer Krystallabscheidung Büschel schön ausgebildeter, langer, vierseitiger Prismen mit dachförmiger Endigung. Alkohol eignet sich als Krystallisationsmittel nicht, weil beim Erwärmen der Mischung Zersetzung und Tiefrotfärbung eintritt, und aus der Lösung keine Krystalle zu gewinnen sind. Dagegen verändert sich das Glykol nicht beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure oder beim Eindunsten dieser Lösung im Exsiccator über Kaliumhydroxyd.

An den aus Wasser erhaltenen Krystallen stellte Herr Prof. A. Johnsen (Kiel) folgendes fest: „Rhombisch oder monoklin. Lange, schmale Tafeln. Optische Achsenebene senkrecht zur Längsrichtung. Doppelbrechung ziemlich hoch. Optisch negativ. Achsenwinkel groß. Ein synthetisch erhaltenes Präparat verhielt sich genau ebenso."

Wurde bei der oben beschriebenen Chlorierungs-

Digitized by Google

oxydation des Theophyllins nicht nur bis eben zur Lösung Chlor eingeleitet, sondern etwa 20 Minuten lang, so entstand *Dimethylalloxan.* Es krystallisierte als Dihydrat aus der zum Sirup eingeengten Lösung bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator in den typischen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln und zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen das charakteristische Verhalten: bei etwa 97° Schmelzen; dann wieder Festwerden und erneutes Schmelzen bei etwa 245° (k. Th.) unter völliger Zersetzung. Aus 2 g Theophyllin wurden 1,2 g Dimethylalloxan erhalten (ber. 2,1 g), d. h. 57 Proz. der berechneten Ausbeute.

Synthese von 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol.

a) *In wäßriger Lösung.* Ein Gemisch von 10,3 g Dimethylalloxandihydrat ($^1/_{20}$ Mol) und 3,2 g Harnstoff (3 g = $^1/_{20}$ Mol) ging beim Übergießen mit 15 ccm kochendem Wasser glatt in Lösung. Bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur erstarrte die dickölige Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei; er wurde zerdrückt, abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrate krystallisierte beim Stehen im Vakuumexsiccator der Rest. Ausbeute 9,9 g (ber. 11,5 g), d. h. 86 Proz. der berechneten Menge.

Nach dieser Vorschrift ist 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol am bequemsten zugänglich.

b) *In Eisessiglösung.* 0,95 g Dimethylalloxanmonohydrat ($^1/_{200}$ Mol) wurden mit 0,32 g Harnstoff in 1,5 g Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbade und Umschütteln gelöst. Aus der roten Lösung kamen beim Stehenlassen kleine Krystalldrusen, die sich an den Wandungen festsetzten und sich auf Ätherzusatz vermehrten. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 90 Proz. der berechneten.

0,1113 g gaben 0,1485 CO_2 und 0,0430 H_2O.
0,1174 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_7H_{10}O_5N_4$	Gef.
°C	36,5	36,4
H	4,4	4,3
N	24,4	24,0

Versuche, den *Kaffolidabbau* des 1,3-Dimethyl-harnsäureglykols zu ermöglichen, führten, wie in der Einleitung auseinandergesetzt ist, nicht zum Ziele. Als 1 g 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol mit 5 ccm Wasser zehn Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, und die rötlich gefärbte Lösung durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure entfärbt wurde, krystallisierte beim Eindunsten der Lösung im Vakuumexsiccator nur Harnstoffnitrat in etwa 50 Proz. der berechneten Menge aus. Ebenso war der Erfolg, als 1 g des Glykols mit 5 ccm Eisessig 4 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Nach Entfärben mit einigen Tropfen Salpetersäure fielen auf Ätherzusatz 0,2 g Harnstoffnitrat aus. In beiden Fällen ist also der Glyoxalonring aufgesprengt worden, und die der Synthese entgegengesetzte Spaltung eingetreten.

Im wesentlichen blieb 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol unverändert, als es mit alkoholischer Chlorwasserstofflösung erhitzt wurde. Ein Gemisch von 3 g 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol und 25 ccm absolutem Alkohol wurde mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach Einkochen der Lösung auf etwa ein Drittel und weiterem Einengen im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd kamen die bekannten Kryställchen des 1,3-Dimethyl-harnsäureglykols, Schmelzp. 183° Zers. Es wurden 2 g zurückgewonnen. Entsprechend war der Erfolg, als 2 g Dimethylalloxan, 0,7 g Harnstoff und 20 ccm absoluter Alkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt, und die entstandene Lösung im Vakuumexsiccator eingedampft wurde. Es wurde 1 g 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol erhalten. Die zwei zuletzt beschriebenen Versuche zeigen zugleich, daß eine direkte Verätherung der Glykolhydroxyle nicht möglich ist. Die gleiche Erfahrung war mit anderen Harnsäureglykolen schon früher gemacht worden.

Digitized by Google

8-Bromtheophyllin.

Im Anschlusse an die im vorstehenden wiedergegebene Untersuchung sei über einige Versuche berichtet, bei denen die Einwirkung von Halogen auf Theophyllin zu ganz anderen Resultaten führte. Als eine alkoholische Lösung von Theophyllin mit Brom versetzt wurde, krystallisierte in vortrefflicher Ausbeute 8-Bromtheophyllin aus. Der gleiche Stoff ist von E. Fischer und L. Ach[1]) durch Bromieren von wasserfreiem Theophyllin unter Ausschluß eines Lösungsmittels hergestellt worden: dabei wurde zunächst im Rohre auf 100° und dann ohne Druck weiter auf 150° erhitzt.

Eine warme Lösung von 1 g Theophyllin in 15 ccm wasserfreiem Alkohol wurde mit 1 g Brom versetzt. Beim Abkühlen krystallisierte das Bromtheophyllin in Nadeln aus; das Filtrat wurde eingekocht und gab den Rest. Ausbeute 1,1 g (ber. 1,3 g), d. h. 85 Proz. der berechneten Ausbeute. Nach Krystallisation aus Eisessig schmolz der Stoff bei 309° (k. Th.) unter Bräunung und Zersetzung und erwies sich als identisch mit einem nach E. Fischer und Achs Vorschrift hergestellten Präparate. Den von ihnen angegebenen Zersetzungsp. 315 bis 320° konnten wir nicht erreichen. Mit gleicher Ausbeute wurden auch größere Mengen Theophyllin (z. B. 8 g) auf einmal in Bromtheophyllin übergeführt.

0,1452 g gaben 0,1056 AgBr.

	Ber. für $C_7H_7O_2N_4Br$	Gef.
Br	30,9	30,9

8-Bromtheophyllin löst sich am leichtesten in Eisessig; weniger in Alkohol; noch weniger in Aceton, Chloroform, Essigester; und nicht in Äther.

In ebenfalls fast quantitativer Ausbeute entsteht 8-Bromtheophyllin, wenn Eisessig als Lösungsmittel genommen wird. Auf 1,5 g Theophyllin wurden 10 ccm heißer Eisessig und 2 g Brom verwendet.

[1]) E. Fischer u. L. Ach, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3142 (1895).

Digitized by Google

Es gelang nicht, das Bromtheophyllin durch Erwärmen mit Natronlauge in 1,3-Dimethyl-harnsäure zu überführen.

Einige Versuche, Theophyllin in entsprechender Weise zum *8-Chlortheophyllin* zu chlorieren, führten nicht zum Ziele. Verwandt wurde Theophyllin, das bei 110° entwässert war, und als Lösungsmittel Eisessig, Alkohol oder wasserfreies Chloroform. Wir hatten gehofft, auf die eine oder andere Weise einen bequemen Weg zur 1,3-Dimethyl-harnsäure aus dem käuflichen Theophyllin zu finden. Der Grund für die Mißerfolge bei der Chlorierung ist wohl in der Neigung des zunächst zweifellos entstandenen 8-Chlor-theophyllins zu sehen, weiter Chlor an Stelle 4,5 anzulagern; und in der geringen Beständigkeit des trichlorierten Glyoxalonringes gegenüber dem entsprechenden, aber ein Methyl tragenden Systeme bei der Darstellung von 8-Chlortheobromin aus Theobromin.

II. Abbau des Theophyllins;

von *Heinrich Biltz* und *Karl Strufe.*

Die in dem vorhergehenden Berichte niedergelegte Untersuchung hatte ergeben, daß der Glyoxalonring des 1,3-Dimethylharnsäureglykols im Gegensatze zum Glyoxalonringe der übrigen bisher näher untersuchten Harnsäureglykole einen bemerkenswert geringen Grad von Festigkeit besitzt. Der Grund hierfür ist im Fehlen von Methylen am Stickstoff des Glyoxalonringes zu sehen. Ein weiteres Beispiel für die gleiche Eigentümlichkeit bietet der Abbau des *Theophyllins*, der im folgenden näher beschrieben sei. Er steht in der Harnsäurereihe bislang völlig isoliert da.

Digitized by Google

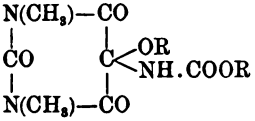
Der Weg zu dem neuen Abbau ist einem Zufall zu danken. Beim Einleiten von *Chlor* in eine Suspension von *Theophyllin* in Chloroform wurde einmal ein prächtig krystallisierender Stoff $C_{11}H_{17}O_6N_3$ erhalten, bei späteren Versuchen aber nicht wieder gefaßt. Der starke Zuwachs an Kohlenstoff und Wasserstoff dem Theophyllin $C_7H_8O_2N_4$ gegenüber erschien rätselhaft und führte zu der Vermutung, daß das zuerst benutzte Chloroform nicht ganz rein gewesen sei. In der Tat wurde der Stoff wieder erhalten, als ein mit etwas *Alkohol* versetztes *Chloroform* bei einer Neudarstellung benutzt wurde; offenbar hatte bei der ersten Darstellung zufällig ein solches Chloroform zur Verfügung gestanden. Mit Methylalkohol und Chlor wurde ein entsprechender Stoff $C_9H_{13}O_6N_3$ erhalten. Spätere Versuche ergaben dann, daß die gleichen Stoffe auch ohne Chloroformzugabe aus Theophyllin und dem betreffenden Alkohol mit Chlor — wenn auch in etwas geringerer Ausbeute und nicht ganz so bequem — erhalten werden können.

Schwerer war die Konstitution der neuen Stoffe zu erkennen. Auffallend war zunächst ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure, alkoholische Salzsäure und Essigsäureanhydrid. Einen Einblick gestattete ihr Verhalten gegen kochende, verdünnte, wäßrige Salzsäure, wobei *1,3-Dimethylparabansäure* und *Tetramethylalloxantin* entstanden. Hieraus ergab sich die auch im weiteren Verlaufe der Untersuchung bestätigte Auffassung, daß der Pyrimidinkern des Ausgangsmaterials in ihnen erhalten sei. Dimethylalloxan und 1,3-Dimethylharnsäureglykol verhielten sich beim Abrauchen mit verdünnter Salzsäure ebenso. Des weiteren wurde festgestellt, daß unsere neuen Stoffe bei *energischer* Reduktion mit Jodwasserstoff in *1,3-Dimethyluramil* übergehen.

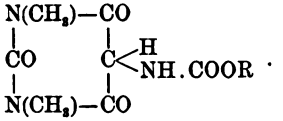
Diese Erfahrungen führten zur Aufstellung der Formel I, die bei der weiteren Untersuchung als richtig erkannt wurde.

Digitized by Google

I.



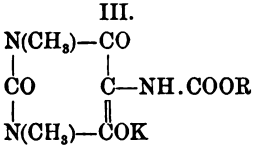
II.



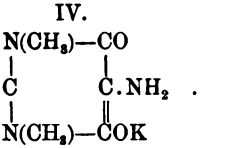
Wurden die Stoffe nämlich einer *gelinden Reduktion* mit Jodwasserstoff unterworfen, so wurde ein OR durch Wasserstoff ersetzt. Da hierbei keine Formylverbindung entstand, mußte das am Kohlenstoff in Stellung 5 stehende OR ausgetreten sein (Formel II). Bewiesen wurde die Formel durch die *Synthese*, die die gleichen Reduktionsprodukte aus *1,3-Dimethyluramil* und *Chlorkohlensäureestern* in glatter Umsetzung darzustellen gestattete. Bei Einwirkung von Alkoholen und Chlor wurde in ihnen der am Kohlenstoffatom 5 stehende Wasserstoff durch Alkoxyl ersetzt und somit unsere Abbauprodukte des Theophyllins synthetisch erhalten.

Die 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäureester (II) haben ausgesprochen saure Natur. Ein Wasserstoffatom konnte durch Silber, Kalium, Ammonium, Methylammonium ersetzt werden. In Frage kommt nur das am Kohlenstoffatom 5 stehende Wasserstoffatom, das sich auch Alkohol und Chlor gegenüber als reaktionsfähig erwiesen hatte. Die Salzbildung erfolgt offenbar unter Umlagerung in die Enolform (III), ebenso wie sich 1,3-Dimethyluramil beim Lösen in Laugen als Enolsalz (IV) löst.

III.



IV.



Das Ammoniumsalz ließ sich aus Wasser umkrystallisieren, ohne hydrolytische Spaltung zu erfahren. Also liegt eine stärkere Säure vor; aus Carbonaten macht sie Kohlensäure frei.

Versuche, die Estergruppe der 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäureester mit Ammoniak oder Methylamin zur

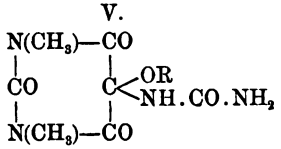
Digitized by Google

Säureamidgruppe umzusetzen und dadurch Pseudoharnsäuren zu erhalten, scheiterten; ebenso wie es nicht möglich ist, Hydroxonsäureester mit Ammoniak in Allantoin überzuführen.[1]) Auch umgekehrt gelang es nicht, 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester aus 1,3-Dimethylpseudoharnsäure zu erhalten.

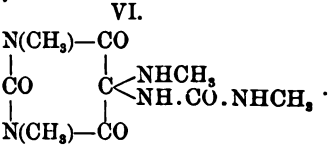
Eine weitere Reihe von Versuchen befaßte sich mit der Einwirkung von *Ammoniak*, *Methylamin* und *Äthylamin* auf 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureester. Methylamin und Äthylamin ersetzten *beide* Alkoxyle, wenn sie in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur zur Einwirkung gebracht wurden. Wirkten diese Amine aber bei Zimmertemperatur, oder Ammoniak — gleichgültig, ob bei niederer oder erhöhter Temperatur — ein, so wurde nur ein Alkoxyl ersetzt. Dadurch, daß 5-Alkoxydimethyluramilcarbonsäureester mit *verschiedenen* Alkoxylen in der Molekel zu dieser Umsetzung verwendet wurden, konnte festgestellt werden, daß das Alkoxyl des Carboxäthyls bei der Reaktion austrat.

Demgemäß wären diejenigen neuen Stoffe, in denen nur ein Alkoxyl durch Amino oder Alkamino ersetzt ist, als 5-Alkoxy-1,3-dimethylpseudoharnsäuren (V) und diejenigen, in denen beide Alkoxyle durch Alkaminogruppen ersetzt sind, als 5-Alkamino-1,3-dimethyl-9-alkylpseudoharnsäuren aufzufassen (VI).

V.



VI.



Für die Formulierung V sprach das Verhalten der Stoffe in mancherlei Hinsicht. So ließen sie sich mit Jodwasserstoff zu einem Stoffe reduzieren, der bei Analyse und Molgewichtsbestimmung sich als dem Dimethyluramil gleich zusammengesetzt erwies, welch letzteres

[1]) H. Biltz u. E. Giesler, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3421 (1913).

Digitized by Google

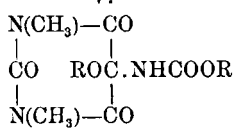
als Reduktionsprodukt einer Alkoxypseudoharnsäure zu erwarten war. Aber in allen Eigenschaften war der durch Reduktion erhaltene Stoff vom 1,3-Dimethyluramil völlig verschieden und konnte auf keine Weise in dieses verwandelt oder aus ihm erhalten werden. Eine feinere Isomerie zum 1,3-Dimethyluramil, für die auch ein Grund nicht zu erkennen war, lag also nicht vor. Es gelang zunächst nicht, die Konstitution des Reduktionsproduktes zu erkennen, und somit konnte es zur Konstitutionsaufklärung der Aminderivate nicht verwandt werden. Weitere Bedenken gegen die Auffassung dieser Stoffe als Alkoxypseudoharnsäuren wurden dadurch erweckt, daß sie sich auf keine Weise zu Pseudoharnsäuren reduzieren, noch aus Pseudoharnsäuren mit Chlor und Alkohol gewinnen ließen. Die erste Umsetzung müßte nach Erfahrungen dieser Arbeit, die zweite nach Erfahrungen einer später zu veröffentlichenden Arbeit leicht vor sich gehen. Trotzdem hielten wir lange an der eben aufgestellten Formel fest, bis endlich die energische Reduktion mit Jodwasserstoff ein völlig unerwartetes Resultat lieferte, das sich auf keine Weise mit obiger Formel vereinigen ließ. *Es wurde nämlich 3-Methylhydantoin (X) gefaßt.* Gleichzeitig fand Hr. Dr. Kartte, daß 5-Alkoxyl-methyluramilcarbonsäureester Ammoniak in fester Bindung addieren, und daß diese Additionsprodukte mit Natronlauge *Methylamin* abgeben. Aus beiden Beobachtungen wurde gefolgert, daß das Ammoniak oder Alkamin den Kern des Alloxans öffnet.

An welcher Stelle aber die Öffnung des Alloxankerns stattfindet, und wie die Abspaltung von Alkohol aus dem zunächst gebildeten Zwischenprodukte erfolgt, war zunächst völlig unklar. Hier brachte die Reduktion der Produkte Aufklärung. Das eben erwähnte Reduktionsprodukt der mit einem Mol. Alkamin erhaltenen Stoffe, das sich als ein Isomeres des 1,3-Dimethyluramils erwiesen hatte, wurde als das von uns vor kurzem be-

Digitized by Google

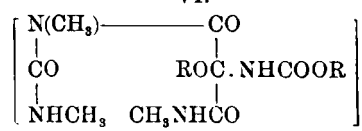
schriebene[1]) *3-Methylhydantoylmethylamid* (IX) erkannt. Weiterhin wurde gefunden, daß dieselben Alkaminderivate beim Kochen mit Salzsäure *5-Oxy-3-methylhydantoincarbonsäuremethylamid* (Isokaffursäure) (VIII) geben. Also liegt in der Bildung der fraglichen Stoffe aus 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureestern und Ammoniak oder Methylamin eine sehr merkwürdige, bis jetzt einzigartige, komplizierte und doch unter milden Bedingungen erfolgende Umsetzung vor, die zugleich mit dem Abbau der Stoffe in folgender Formelreihe wiedergegeben sei.

V.



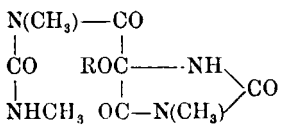
5-Alkoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureester

VI.



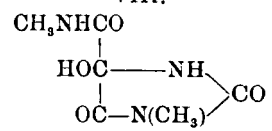
Methylamin-Anlagerungsprodukt

VII.



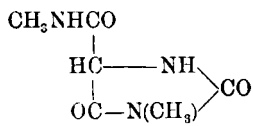
5-Alkoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff

VIII.



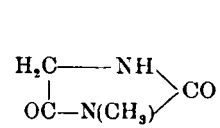
Isokaffursäure

IX.



3-Methylhydantoincarbonsäuremethylamid

X.



3-Methylhydantoin.

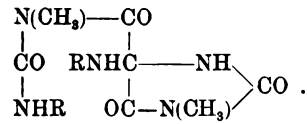
Die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf 5-Alkoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureester sind also als *5-Alkoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoffe*, die Einwirkungsprodukte von Alkaminen als *5-Alkoxy-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-alkylharnstoffe* (VII) aufzufassen. Für

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3407 (1913).

Digitized by Google

die mit zwei Mol. Alkylamin erhaltenen Stoffe ergibt sich die Formel XI; sie sind als *5-Alkylamino-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-alkylharnstoffe* zu bezeichnen.

XI.



Diese zuletzt genannten Stoffe sind einsäurige Basen; im experimentellen Teile dieser Arbeit ist eine Reihe von Salzen, die sich von ihnen ableiten, beschrieben.

Ehe die Konstitution der eben besprochenen Stoffe erkannt war, wurde versucht durch Spaltung mit kochender Bariumhydroxydlösung einen Einblick zu erhalten. Das gelang aber nicht. Erhalten wurde rund 0,5—0,6 Mol. Mesoxalsäure, ferner Spaltungsstücke der offenen Harnstoffkette wie Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd.

Die eben geschilderte Aufspaltung eines Pyrimidinringes und der anschließende Abbau hat ein weitergehendes Interesse. Eine, wenn auch nicht gleiche, so doch ähnliche Reaktion ist beim Abbau der 3,7-Dimethylharnsäure gefunden worden. Verständlich wird jetzt des weiteren die große Neigung zum Kaffolidabbau, die bei solchen Harnsäureglykolen beobachtet wurde, die nicht nur im Glyoxalonringe, sondern auch im Pyrimidinringe methyliert sind. Schließlich sei in diesem Zusammenhange auf die Bildung von Kaffeidin, von Kaffeidincarbonsäure[1]), von Tetramethylureidin[2]) und Homokaffeidincarbonsäure[3]) hingewiesen, Stoffe, die uns schon seit langem interessieren. Der Kaffeidincarbonsäure möchte ich die folgende Formel XII zuweisen:

---

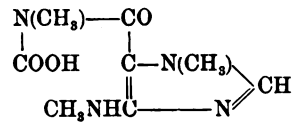
[1]) E. Fischer und O. Bromberg, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 220 (1897).

[2]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3013 (1897).

[3]) W. van der Slooten, Arch. d. Pharm. **235**, 478 (1897).

Digitized by Google

XII.



Eine nähere Untersuchung dieser Stoffe ist geplant.

Im Anschlusse an diese Untersuchung sind einige Versuche wiedergegeben, bei denen *1,3-Dimethyluramil* mit Wasser oder Alkohol durch Einwirkung von Chlor umgesetzt wurde; im ersten Falle wurde *1,3-Dimethyl-5,5-dichlorbarbitursäure*, im zweiten *1,3-Dimethylalloxan* erhalten. Kam aber Chlor auf eine wäßrige Lösung von 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureestern zur Einwirkung, so wurden neue Stoffe von doppelter Molekelgröße erhalten. Ihre Konstitution konnte nicht mit völliger Sicherheit aufgeklärt werden. Sie seien deshalb als *Bis-1,3-dimethyl-uramilcarbonsäureester* bezeichnet. Da sie sich leicht wieder zu den einfachen Stoffen spalten ließen, ist anzunehmen, daß Sauerstoff die Bindung der beiden Molekeln vermittelt.

Experimentelles.

Abbau des Theophyllins.

5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester.

In ein Gemisch von 5 g feingepulvertem Theophyllin, 60 ccm Chloroform und 10 ccm absolutem Alkohol wurde unter Kühlung mit Wasser 15—20 Minuten lang ein kräftiger Chlorstrom geleitet. Dabei schied sich etwa 1 g Ammoniumchlorid (1,4 g wäre = 1 Mol.) ab. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeengt, bis der dickflüssige Rückstand sich eben zu röten begann. Der Rest Chloroform dunstete beim Stehen an der Luft fort. Beim Verreiben mit 25 ccm warmem Wasser wurde die ölige Masse in 5—10 Minuten fest; durch Zugabe von etwa 250 ccm Wasser und längeres Kochen wurde sie völlig gelöst. Aus dem Filtrate krystallisierte der neue Stoff in langgestreckten, sechsseitigen Täfelchen aus;

Digitized by Google

durch Einengen der Mutterlauge wurde der Rest gewonnen.

Ausbeute 6,0 g (ber. 7,3 g), d. h. 82 Proz. der berechneten Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde das Präparat völlig gereinigt. Schmelzp. 110° (k. Th.) ohne Zersetzung, aber meist unter beginnender schwacher Rotfärbung.

0,1118 g gaben 0,1880 CO_2 und 0,0612 H_2O.
0,1441 g „ 0,2440 CO_2 „ 0,0792 H_2O.
0,1288 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.
0,1142 g „ in 20,45 g Benzol 0,100° Erniedrigung.
0,2270 g „ „ 20,45 g „ 0,200° „ .

	Ber. für $C_{11}H_{17}O_6N_3$	Gef.	
C	46,0	45,9	46,2
H	6,0	6,1	6,1
N	14,6	14,7	—
M	287	279	278

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig und Alkohol; weniger in Wasser, Chloroform, Essigester, Benzol, Aceton; wenig in Äther. Statt das Rohprodukt durch längeres Kochen mit Wasser zu lösen und dann auskrystallisieren zu lassen, kann man es auch mit Alkohol aufnehmen und unter Ätherzusatz auskrystallisieren lassen. Wir erhielten jedoch aus Wasser bessere Krystalle.

Gegen *Salpetersäure* ist der 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester recht beständig. 0,5 g wurden in einem Schälchen mit 3 ccm konz. Salpetersäure auf siedendem Wasserbade abgeraucht. Der sirupöse Rückstand wurde mit wenig warmem Wasser aufgenommen und im Exsiccator auskrystallisieren gelassen; es kamen 0,25 g des Ausgangsmaterials unverändert heraus.

Auch durch kochendes *Essigsäureanhydrid* oder *alkoholische Salzsäure* wurde es kaum verändert. 0,3 g wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht; aus der Lösung krystallisierten beim Stehen im Exsiccator über Kalk 0,2 g des Ausgangsmaterials. Als 0,5 g mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen und durch

Digitized by Google

Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst wurden, krystallisierten 0,4 g nach dem Eindampfen der Lösung unverändert wieder aus.

Dagegen fand beim Kochen von 2 g mit 15 ccm 2 n-Salzsäure Veränderung statt, und zwar zunächst Lösung und dann Krystallabscheidung. Das Filtrat gab bei weiterem Einkochen eine zweite Abscheidung. Der Stoff erwies sich als Amalinsäure.[1]) Im Schmelzpunktsröhrchen begann er von 210° ab sich gelblich zu färben und zersetzte sich bei 246° (k. Th.) unter Rotfärbung.

0,1314 g gaben 0,2029 CO_2 und 0,0485 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_8N_4$	Gef.
C	42,1	42,1
H	4,1	4,1

Das Filtrat gab beim Eindunsten im Vakuumexsiccator glänzende Krystallschuppen von *Dimethylparabansäure*, Schmelzp. 154°.

Genau ebenso verhielten sich *1,3-Dimethylharnsäureglykol* und *Dimethylalloxan.*[2])

Erhalten wurden aus	Amalinsäure	Dimethylparabansäure
2 g Ester	0,4 g	0,4 g
2,5 g Glykol	0,5 g	0,3 g
2 g Dimethylalloxan	0,45 g	0,35 g

Durch *Chromsäure* wurde der 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester zu *Dimethylparabansäure* oxydiert. 0,5 g wurden mit 0,5 g Kaliumpyrochromat, 0,7 g konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht; dann wurde die gleiche Menge Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure zugesetzt und noch $^1/_2$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, wobei

[1]) An dieser Stelle sei auf einen Fehler aufmerksam gemacht, der sich am Schlusse meiner Arbeit über „Alloxananhydrid und seine Methylderivate", Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3675 (1912), eingeschlichen hat. Die Löslichkeit des Tetramethylalloxantins (Amalinsäure) in siedendem Wasser beträgt 1,1 und nicht 11.

[2]) Daß Alloxan beim Erwärmen mit Salzsäure Alloxantin liefert, beobachteten schon Fr. Wöhler, J. Liebig, diese Annalen **26**, 307 (1838).

Digitized by Google

0,1 g Dimethylparabansäure (ber. 0,3 g) erhalten wurde. Aus Wasser krystallisierte sie in den charakteristischen Krystallblättchen vom Schmelzp. 154°.

Der 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester kann auch durch Chlorieren einer Mischung von Theophyllin und Alkohol *ohne* Chloroformzusatz erhalten werden, doch scheint uns zu seiner Darstellung das zuerst beschriebene Verfahren empfehlenswerter zu sein, weil die Einwirkung von Chlor auf den Alkoholüberschuß zu Nebenreaktionen führt, die reichliche Schmierenbildung verursachen, wodurch die Aufarbeitung weniger bequem und die Ausbeute geringer wird. In eine Mischung von 3 g gepulvertem Theophyllin und 50 ccm absolutem Alkohol wurde unter dauerndem Schütteln etwa $^1/_4$ Stunde lang Chlor geleitet; dabei wurde gelegentlich etwas mit Wasser gekühlt. Nun wurde die Lösung auf dem Wasserbade auf ein Viertel eingeengt. Der Rückstand gab bei 12stündigem Stehen im Vakuumexsiccator einen mit Sirup durchsetzten Krystallbrei. Dieser wurde zur Entfernung von Ammoniumchlorid und sonstigen Nebenprodukten mit 20—25 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und dann abkühlen gelassen. Durch Absaugen und Aufarbeiten des Filtrates wurden 1,9 g 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester (ber. 4,3 g) erhalten, d. h. 44 Proz. der berechneten Menge. Nach Krystallisation aus Wasser schmolz das Präparat bei 110°.

5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester.

Der Stoff wurde genau in der gleichen Weise wie die Äthylverbindung aus Theophyllin und methylalkoholhaltigem Chloroform mittelst Chlor-Einleitens hergestellt. Die Ausbeute betrug etwa 85 Proz. der berechneten. Er krystallisierte aus Wasser in kleinen, derben, glänzenden Täfelchen von fast quadratischem Umrisse und schmolz bei 167° (k. Th.) ohne Zersetzung, aber unter beginnender schwacher Rotfärbung.

Digitized by Google

0,1211 g gaben 0,1838 CO_2 und 0,0576 H_2O.
0,1156 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,4
H	5,1	5,3
N	16,2	16,1

Er löste sich reichlich in Eisessig, Essigester, Aceton; weniger in Wasser, Alkohol; sehr wenig in Äther.

Der gleiche Stoff entstand mit 56 Proz. der berechneten Ausbeute, als in ein Gemisch von 3 g Theophyllin und 50 ccm Methylalkohol ohne Chloroformzugabe Chlor geleitet und die Lösung, wie eben beschrieben ist, aufgearbeitet wurde. Ausbeute 2,3 g (ber. 4,1 g).

0,1263 g gaben 0,1935 CO_2 und 0,0593 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,8
H	5,1	5,2

Ester der 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäure.

1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester.

5 g 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester wurden mit 20 g Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 unter mehrmaligem Zusatze eines Kryställchens Jodphosphonium mittelst des Wasserbades auf 80° erwärmt, bis eine farblos bleibende Lösung entstanden war. Dann wurde auf dem Wasserbade unter Druckverminderung eingedampft, und der sirupöse Rückstand mit 30 ccm kochendem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen des Filtrates krystallisierten kleine Rhomboeder aus, die mit wenig Alkohol und mit Äther gewaschen wurden. Unter Aufarbeiten der Mutterlauge wurden im ganzen 3,85 g gewonnen, ber. 4,25 g, d. h. 90 Proz. der berechneten Menge. Schmelzp. 134° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1318 g gaben 0,2158 CO_2 und 0,0620 H_2O.
0,1442 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}O_5N_3$	Gef.
C	44,4	44,7
H	5,4	5,3
N	17,3	17,5

Digitized by Google

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Wasser, Alkohol, Aceton; weniger in Essigester, Chloroform; sehr wenig in Äther. Beim Abrauchen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade veränderte er sich nicht. Er ist stark sauer und macht aus Carbonaten Kohlensäure frei.

Ammoniumsalz. Aus einer Lösung von 1 g des eben beschriebenen Esters in 15—20 ccm alkoholischer oder wäßriger Ammoniaklösung krystallisierte das Ammoniumsalz nach Einengen der Lösung in sechsseitigen Blättchen aus. Es konnte aus Wasser ohne Veränderung umkrystallisiert werden. Ausbeute 0,9 g. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbte es sich von 220° ab rot und zersetzte sich bei 290° (k. Th.) völlig.

0,1357 g gaben 0,2082 CO_2 und 0,0741 H_2O.
0,1299 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 19° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_5N_3.NH_4$	Gef.
C	41,5	41,8
H	6,2	6,1
N	21,6	21,4

Methylammoniumsalz. Dies Salz bildete sich beim Stehenlassen von 1 g des Esters mit 1 g 33 prozentiger alkoholischer Methylaminlösung über Nacht. Es krystallisierte aus Alkohol in verfilzten Nädelchen. Schmelzpunkt 210° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1338 g gaben 0,2159 CO_2 und 0,0801 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_5N_3.NH_3CH_3$	Gef.
C	43,8	44,0
H	6,6	6,7

Kaliumsalz. Dies Salz krystallisierte in langen Nadeln beim Mischen einer Lösung von 0,5 g des Esters in 4 ccm Alkohol mit 2 ccm 50 prozentiger Kalilauge. Ausbeute 0,4 g.

0,2471 g gaben 0,0754 K_2SO_4.

	Ber. für $C_9H_{12}O_5N_3.K$	Gef.
K	13,9	13,7

Silbersalz. Eine Mischung von 1 g Äthylester und 5 ccm heißem Wasser wurde mit feuchtem Silberoxyd, das in kleinen Mengen zugesetzt wurde, geschüttelt, bis

Digitized by Google

aller Ester gelöst, und ein Überschuß an Silberoxyd vorhanden war. Das Filtrat wurde in einer Krystallisierschale im Vakuumexsiccator eingeengt. Dabei krystallisierte das Silbersalz in langen vierseitigen, rechteckig endigenden Prismen aus, die häufig durch eine Spur Silber hellgrau gefärbt waren.

0,3124 g gaben 0,0980 Ag.

	Ber. für $C_9H_{12}O_6N_3.Ag$	Gef.
Ag	30,8	31,4

Noch bequemer erhält man dasselbe Silbersalz, wie später gefunden wurde, durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Esters mit Silbernitratlösung.

Spaltung mit Jodwasserstoff. Durch Erhitzen von 1 g Dimethyluramilcarbonsäureäthylester mit 5 g *rauchender* Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,96 auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zusatze eines Körnchens Phosphoniumjodid, Eindampfen der Lösung unter Druckverminderung auf dem Wasserbade und Krystallisieren des sirupösen Rückstandes aus absolutem Alkohol wurde *1,3-Dimethyluramil* in verfilzten Nadeln erhalten. Ausbeute 0,6 g, ber. 0,8 g. In Schmelzpunktsröhrchen färbte es sich von etwa 220° ab rot und schmolz gegen 300° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1291 g gaben 0,1988 CO_2 und 0,0583 H_2O.

	Ber. für $C_6H_9O_3N_3$	Gef.
C	42,1	42,0
H	5,3	5,1

Wurde 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester in gleicher Weise mit *rauchender* Jodwasserstoffsäure behandelt, so entstand ebenfalls in sehr guter Ausbeute *1,3-Dimethyluramil.*

Synthese des 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäureäthylesters. Eine Lösung von 5 g 1,3-Dimethyluramil in 35 ccm wäßriger 2n-Natriumhydroxydlösung wurde unter Schütteln nach und nach mit 4 g Chlorameisensäureäthylester (ber. 2,7 g) versetzt. Dabei wurde nur wenig Wärme frei.

Digitized by Google

Nach Ansäuern mit Salzsäure krystallisierte der Ester in kleinen Rhomboedern aus. Er wurde aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 7,0 g, ber. 7,5 g. Schmelzpunkt 134° (k. Th.).

Überführung in 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester. In ein Gemisch von 1 g Dimethyluramilcarbonsäureäthylester und 20 ccm absolutem Alkohol wurde unter Kühlen mit Wasser Chlor geleitet, bis alles gelöst war. Nach Einengen der Lösung auf dem Wasserbade krystallisierte die Äthoxyverbindung in den beschriebenen langen sechsseitigen Blättchen aus. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 110° (k. T.); ebenso lag der Mischschmelzpunkt. Ausbeute 1,0 g, ber. 1,2 g.

Überführung in 5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester. In ein Gemisch von 3 g Dimethyluramilcarbonsäureäthylester und 30 g Methylalkohol wurde Chlor geleitet. Beim Abkühlen und Stehenlassen krystallisierte die Methoxyverbindung in verfilzten, seideglänzenden Nadeln reichlich aus. Unter Aufarbeiten der Mutterlauge wurde eine Ausbeute von 3,0 g erhalten, ber. 3,4 g. Der Stoff wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 138° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1321 g gaben 0,2123 CO_2 und 0,0662 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_6N_3$	Gef.
C	43,9	43,8
H	5,5	5,6

Der Stoff löste sich sehr leicht in Eisessig; leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester; wenig in Äther.

1,3-Dimethyluramil-7-acetyl-7-carbonsäureäthylester.

Eine Lösung von 2 g 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureäthylester in 20 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sie sich schwach rötete, und dann im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der Lösung des sirupösen Rückstandes in 10 ccm Alkohol von Zimmertemperatur krystallisierte beim

Digitized by Google

Stehen im Exsiccator die *Acetylverbindung* in langen vierseitigen Prismen mit schräger Endfläche aus. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 76° ohne Zersetzung. Ausbeute 0,9 g.

0,1357 g gaben 0,2300 CO_2 und 0,0681 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{15}O_6N_3$	Gef.
C	46,3	46,2
H	5,4	5,6

Die Stellung des Acetyls ergab sich daraus, daß der Stoff noch saure Eigenschaften besaß und ein gegen Wasser beständiges Ammoniumsalz gab. Also muß das Wasserstoffatom in Stellung 5 noch vorhanden sein. Das Ammoniumsalz leitet sich natürlich von der Enolform ab.

Ammoniumsalz der Acetylverbindung. 0,5 g der eben beschriebenen Acetylverbindung wurden in 5 ccm konz. wäßriger Ammoniaklösung gelöst. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade schied sich das Ammoniumsalz in Gestalt kurzer vierseitiger Prismen mit rechteckig ansetzender Endfläche aus. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 212° (k. Th.) unter Zersetzung. Ausbeute 0,4 g, ber. 0,52 g.

0,1349 g gaben 0,2167 CO_2 und 0,0758 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_6N_3.NH_4$	Gef.
C	43,7	43,8
H	6,0	6,3

1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester.

Der Methylester wurde aus dem 5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 genau in der gleichen Weise wie der Äthylester hergestellt. Die Ausbeute betrug 90 Proz. der berechneten. Der Ester krystallisierte aus Wasser in glänzenden Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmelzp. 178 (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1376 g gaben 0,2118 CO_2 und 0,0601 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_5N_3$	Gef.
C	41,9	42,0
H	4,8	4,9

Digitized by Google

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, Eisessig, Wasser; weniger löste er sich in Essigester und Chloroform, und zwar noch weniger als der Äthylester; in Äther löste er sich kaum.

Synthetisch wurde der Stoff ebenso wie der Äthylester erhalten. Aus 3 g 1,3-Dimethyluramil, 20 ccm 2n-Natriumhydroxydlösung und 2,5 g Chlorameisensäuremethylester (ber. 1,7 g) wurden 3,6 g erhalten, ber. 4,0 g.

Das Präparat war dem eben beschriebenen vollkommen gleich.

Ammoniumsalz. In ein Gemisch von 1 g 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester und 15 g Alkohol wurde Ammoniak geleitet bis Lösung eingetreten war. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator schieden sich farblose, lange, schmale Blättchen mit unregelmäßig ausgebildeten Enden aus der inzwischen geröteten Lösung aus. In der Mutterlauge blieben schmierige Nebenprodukte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Stoff leicht gereinigt werden. Ausbeute 0,5 g, ber. 1,05 g. Schmelzp. 211° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1150 g gaben 0,1644 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_5N_3.NH_4$	Gef.
C	39,0	39,0
H	5,7	6,1

Methylammoniumsalz. 0,5 g 1,3-Dimethyluramilcarbonsäuremethylester wurde unter Verreiben und schwachem Erwärmen in 2—3 ccm alkoholischer Methylaminlösung gelöst. Bald kamen Krystalle. Nach mehreren Stunden wurde der dicke Krystallbrei auf Ton abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Vierseitige Prismen mit rechteckigen Seitenflächen. Schmelzp. 206° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1315 g gaben 0,1986 CO_2 und 0,0753 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_5N_3.NH_3CH_3$	Gef.
C	41,4	41,2
H	6,2	6,4

Silbersalz. Aus der wäßrigen Lösung von 1,3-Dimethyluramilcarbonsäuremethylester fiel auf Zugabe von

Digitized by Google

Silbernitratlösung ein Silbersalz in Nadeln aus. Aus 4 g wurden 3,9 g erhalten. Dasselbe Silbersalz wurde auch aus der wäßrigen Lösung des Esters mit Silberoxyd erhalten.

Überführung in 5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester. Sie wurde mit Methylalkohol und Chlor genau in der oben bei der Äthylverbindung beschriebenen Weise durchgeführt. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Überführung in 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester. Aus 3 g Dimethyluramilcarbonsäuremethylester wurden mit Äthylalkohol und Chlor 3,2 g des gemischten Esters erhalten, ber. 3,6 g. Er krystallisierte aus Wasser in feinen Nadeln. Schmelzp. 150° (k. Th.).

0,1396 g gaben 0,2259 CO_2 und 0,0713 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_6N_3$	Gef.
C	43,9	44,1
H	5,5	5,7

Die Löslichkeiten waren etwa die gleichen wie bei dem isomeren 5-Methoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester.

1,3-Dimethyl-7-acetyl-7-carbonsäuremethylester.

Diese *Acetylverbindung* wurde nach derselben Vorschrift wie die des Äthylesters durch Kochen von Dimethyluramilcarbonsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid hergestellt. Aus Alkohol kamen lange, schmale, zugespitzte Blättchen. Schmelzp. 134° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ausbeute 50 Proz. der berechneten.

0,1396 g gaben 0,2261 CO_2 und 0,0654 H_2O.
0,1686 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	44,3	44,2
H	4,8	5,2
N	15,5	15,4

Das Acetyl wird ebenso wie im Äthylester bemerkenswert fest gehalten und kann nicht durch einfache Verseifung ohne weiteres abgespalten werden.

Ammoniumsalz der Acetylverbindung. Aus einer konz.

Digitized by Google

Lösung des Stoffes in Ammoniaklösung krystallisierte das Ammoniumsalz in Gestalt langer, vierseitiger Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Ausbeute etwa 70 Proz. der berechneten. Schmelzp. 217° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1276 g gaben 0,1932 CO_2 und 0,0662 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_6N_3.NH_4$	Gef.
C	41,7	41,3
H	5,6	5,8

Methylammoniumsalz der Acetylverbindung. Eine Lösung von 0,5 g der Acetylverbindung in 2 ccm alkoholischer Methylaminlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand zweimal mit Alkohol abgeraucht und dann aus konz. alkoholischer Lösung durch Ätherzusatz zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 0,4 g, ber. 0,55 g. Blättchen von rhombischem Umrisse. Schmelzpunkt 205° (k. Th.) ohne Zersetzung.

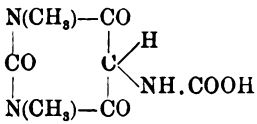
0,1267 g gaben 0,2021 CO_2 und 0,0665 H_2O,

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_6N_3.NH_1CH_3$	Gef.
C	43,7	43,5
H	6,0	5,9

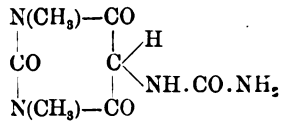
Überführung der Acetylverbindung in 5-Methoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäuremethylester. In ein Gemisch von 1 g der Acetylverbindung und 15 ccm Methylalkohol wurde Chlor geleitet, bis sich alles gelöst hatte. Auf Zugabe von Äther zu der auf dem Wasserbade konzentrierten Lösung krystallisierten derbe Rhomboeder des 5-Methoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäuremethylesters in 80 Proz. der berechneten Ausbeute. Schmelzp. 167° (k. Th.).

Versuche, 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester in Pseudoharnsäuren überzuführen oder aus ihnen zu erhalten.

1,3-Dimethylpseudoharnsäure ist als das Säureamid der 1,3-Dimethyluramilcarbonsäure aufzufassen.



1,3-Dimethyluramilcarbonsäure



1,3-Dimethylpseudoharnsäure

Digitized by Google

Es wurde versucht, diese Beziehung experimentell zu belegen. Es gelang aber auf keine Weise, die Ester mit Ammoniak oder Aminen in der gewünschten Weise umzusetzen. Jedenfalls entstand nur das Ammoniumsalz der Ester, als 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf dem Wasserbade abgeraucht oder im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt wurden; und ebenso, als die Ester mit wasserfreiem Ammoniak zwei Tage bei Zimmertemperatur im Einschmelzrohre aufbewahrt wurden. Die entsprechenden Methylammoniumsalze wurden erhalten, als die Ester mit 33 prozentiger, alkoholischer Methylaminlösung im Einschmelzrohre auf 100° oder auf 140° erhitzt wurden. Auch umgekehrt gelang es nicht, 1,3-Dimethylpseudoharnsäure in 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester überzuführen. Eine Lösung von 0,5 g 1,3-Dimethylpseudoharnsäure in 16 ccm Alkohol und 4 ccm konz. Salzsäure wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf dem Wasserbade eingeengt. Es wurden 0,25 g 1,3-Dimethylharnsäure erhalten; ber. 0,45 g. Die alkoholhaltige Salzsäure hat also ebenso gewirkt, wie es rein wäßrige Salzsäure bekanntlich tut. Dagegen veränderte eine *absolut-alkoholische* Chlorwasserstofflösung die 1,3-Dimethylpseudoharnsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht. Beim Abdampfen blieb eine sirupöse Masse, die beim Verreiben mit wenig Wasser fest wurde und fast die gesamte Menge der angewandten Pseudoharnsäure zurückgab.

Es seien an dieser Stelle einige Versuche mitgeteilt, die die bemerkenswerte Beständigkeit der 1,3-Dimethylpseudoharnsäure zeigten. Sie blieb beim Abrauchen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) auf dem Wasserbade völlig unverändert. Wurde aber ein Gemisch von 0,5 g mit 5 ccm derselben Jodwasserstoffsäure in einem 130° warmen Ölbade erhitzt, abgeschiedenes Jod durch ein Körnchen Phosphoniumjodid gebunden und die

Digitized by Google

erhaltene Lösung unter Evakuieren auf dem Wasserbade abdestilliert, so bleibt ein Rückstand, der mit Wasser 0,4 g *1,3-Dimethyl-harnsäure* lieferte.

Auch beim Kochen mit konzentrierter Bariumhydroxydlösung erlitt 1,3-Dimethyl-pseudoharnsäure nur langsam und in geringem Umfange Spaltung. Nach $2^1/_2$ stündigem Kochen war nur $^1/_4$ Mol. Ammoniak abgespalten. Die gewöhnliche nicht methylierte Harnsäure gab unter gleichen Bedingungen nur $^1/_5$ Mol. Ammoniak.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die 5-Alkoxy-1,3-dimethyl-uramil-carbonsäureester.

5-Äthoxy-3-methyl-hydantoyl-7,9-dimethylharnstoff.

4 g 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-uramil-carbonsäure-äthylester lösten sich beim Verreiben und gelinden Erwärmen mit 3 ccm 33prozentiger alkoholischer Methylaminlösung langsam auf. Nach einer halben Stunde begannen Kryställchen zu kommen; und schließlich gestand die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Nach Absaugen auf Ton wurde aus Essigester umkrystallisiert. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, die Lösung langsam an der Luft eindunsten zu lassen, da bei Versuchen, die Krystallabscheidung zu beschleunigen, ein Teil des Stoffes sich als Gallerte oder auch als Schmiere abschied. Ausbeute 2,4 g, ber. 3,8 g. Große glänzende, sechsseitige Tafeln, die bei 145° zu sintern begannen und bei 150° (k. Th.) zu wasserklarer Schmelze zusammenschmolzen.

0,1344 g gaben 0,2187 CO_2 und 0,0743 H_2O.
0,1406 g „ 0,2274 CO_2 „ 0,0774 H_2O.
0,1216 g „ 21,7 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber für $C_{10}H_{16}O_5N_4$	Gef.	
C	44,1	44,4	44,1
H	5,9	6,2	6,2
N	20,6	20,4	

Der Stoff löste sich leicht in Eisessig, Alkohol, Wasser; weniger in Aceton, Essigester; sehr wenig in Äther.

Digitized by Google

5-Äthoxy-3-methyl-hydantoyl-7-methyl-9-äthylharnstoff.

1 g Äthoxy-dimethyl-uramil-carbonsäure-äthylester wurde mit 2 ccm 33prozentiger alkoholischer Äthylaminlösung bis zur Lösung verrieben. Nach einer Stunde wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mehrfach mit Alkohol abgeraucht. Die zurückbleibende halbfeste Masse wurde schließlich aus wenig Alkohol krystallisiert, es kamen Blättchen von fast regelmäßig sechsseitigem Umrisse. Erneute Krystallisation aus Wasser ergab 0,4 g Ausbeute. Schmelzp. 137° (k. Th.). Infolge geringer Neigung zur Krystallbildung ist die Bereitung dieses Stoffes weniger bequem als die des vorhergehenden.

0,1457 g gaben 0,2457 CO_2 und 0,0826 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5N_4$	Gef.
C	46,1	46,0
H	6,3	6,3

Der Stoff löste sich reichlich und leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester; wenig in Äther.

5-Äthoxy-3-methyl-hydantoyl-7-methyl-harnstoff.

In ein Gemisch von 5 g Äthoxy-1,3-dimethyl-uramil-carbonsäure-äthylester und 30 ccm absolutem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur $^1/_4$ Stunde Ammoniak geleitet. Nach $^1/_2$ Stunde wurde die Lösung auf ein Drittel eingekocht; beim Abkühlen krystallisierte das Umsetzungsprodukt in zugespitzten Blättchen. Ausbeute 2,5 g. Nach Krystallisation aus Wasser schmolz der Stoff bei 218° (k. Th.).

0,1442 g gaben 0,2212 CO_2 und 0,0690 H_2O.
0,1394 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$	Gef.
C	41,8	41,8
H	5,5	5,4
N	21,7	21,9

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Alkohol, Wasser; weniger in Essigester; schwer in Äther, Benzol. Der gleiche Stoff wurde in gleicher Weise aus *5-Äthoxy-*

Digitized by Google

1,3-dimethyl-uramil-carbonsäure-methylester erhalten. Ausbeute 63 Proz. der berechneten. Die Umsetzung beweist, daß das Alkoxyl der Estergruppe bei der Umsetzung austritt, und daß das am Kohlenstoff in Stellung 5 stehende Alkoxyl erhalten bleibt.

Ein 5-Amino-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff konnte nicht gewonnen werden, auch nicht als eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von 2 g 5-Äthoxydimethyluramilcarbonsäureäthylester in 20 ccm Alkohol drei Stunden im Rohre auf 130° erhitzt wurde. Beim Aufarbeiten wurde lediglich der eben beschriebene Stoff erhalten.

5-Methoxy-3-methyl-hydantoyl-7-methyl-harnstoff.

Diese Verbindung wurde in der eben beschriebenen Weise aus 5 g 5-Methoxy-dimethyl-uramil-carbonsäuremethylester mit Ammoniak hergestellt. Ausbeute 2,6 g. Sie krystallisierte aus Wasser in kleinen glänzenden rhombischen Blättchen. Schmelzp. 198° (k. Th.)

0,1335 g gaben 0,1911 CO_2 und 0,0600 H_2O.
0,1345 g „ 0,1936 CO_2 „ 0,0625 H_2O.
0,1294 g „ 26,0 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}O_5N_4$	Gef.	
C	39,3	39,0	39,3
H	5,0	5,0	5,2
N	23,0	22,8	—

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Wasser; weniger in Alkohol; schwer in Aceton, Chloroform; kaum in Äther. Durch Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade ließ sich kein Salz herstellen; beim Verreiben des amorphen Rückstandes mit Essigester blieb der Stoff unverändert zurück.

Derselbe Stoff wurde aus *5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester* und Ammoniak in der eben beschriebenen Weise erhalten. Ausbeute 55 Proz. der berechneten. Schmelzp. 198° (k. Th.). Die zweite Analyse rührt von einem solchen Präparate her.

Digitized by Google

5-Methylamino-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff.

2 g 5-Äthoxy-dimethyluramil-carbonsäureäthylester wurden mit 1 g alkoholischer 33 prozentiger Methylaminlösung sechs Stunden im Rohre auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in einem Schälchen auf dem Wasserbade mehrfach mit Alkohol abgeraucht. Aus konzentrierter, alkoholischer Lösung krystallisierten kleine derbe Rhomboeder. Ausbeute 1,0 g. Schmelzp. 186° (k.Th.).

0,1578 g gaben 0,2439 CO_2 und 0,0838 H_2O.
0,1608 g „ 37,1 ccm Stickgas bei 18° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}O_4N_5$	Gef.
C	42,0	42,2
H	5,9	5,9
N	27,2	27,1

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Wasser; weniger in Alkohol; wenig in Essigester, Aceton; kaum in Benzol, Chloroform, Äther.

Jodwasserstoffsaures Salz. Beim Erwärmen von 1 g des eben beschriebenen Stoffes mit 4 g Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade fand keine Reduktion statt. Als der Abdampfungsrückstand aus Alkohol krystallisiert wurde, schieden sich Prismen des jodwasserstoffsauren Salzes aus. Ausbeute 1,3 g. Schmelzp. 135° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,2290 g gaben 0,1421 AgJ

	Ber. für $C_9H_{15}O_4N_5$,HJ	Gef.
J	33,0	33,5

Durch Verreiben mit feuchtem Magnesiumoxyd, Eintrocknen der Masse im Vakuumexsiccator und Ausziehen mit Alkohol wurde die Base vom Schmelzp. 186° zurückerhalten.

Da die 5-Alkoxyhydantoylharnstoffe mit Säuren nicht Salze geben, ist das Mol. Jodwasserstoff an die in Stellung 5 stehende Methylaminogruppe getreten.

Chlorwasserstoffsaures Salz. Dies Salz entstand beim Abrauchen der Base mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade. Es krystallisierte aus Alkohol in

Digitized by Google

derben Prismen mit dachförmiger Endigung. Ausbeute 0,8 g aus 1 g. Schmelzp. 217° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1368 g gaben 0,0648 AgCl

	Ber. für $C_9H_{15}O_4N_5$,HCl	Gef.
Cl	12,1	11,7.

5-Äthylamino-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-äthylharnstoff.

Der Stoff wurde aus 5-Äthoxy-1,3-dimethyluramilcarbonsäureäthylester und Äthylamin im Einschmelzrohre bei Wasserbadtemperatur erhalten. Er krystallisierte aus Alkohol in langgestreckten Blättchen von rhombischem Umrisse. Ausbeute 50 Proz. der berechneten. Schmelzp. 169° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1281 g gaben 0,2160 CO_2 und 0,0815 H_2O.
0,1217 g „ 25,6 ccm Stickgas bei 17° und 761mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{19}O_4N_5$	Gef.
C	46,3	46,0
H	6,7	7,1
N	24,6	24,4

Der Stoff löste sich leicht in Eisessig, Wasser; weniger in Alkohol; kaum in Chloroform, Äther.

Spaltung der
5-Alkoxyhydantoylharnstoffe mit Bariumhydroxyd.

Zur Aufklärung der eben beschriebenen 5-Alkoxyhydantoylharnstoffe wurde ihre Spaltung mit Bariumhydroxyd quantitativ untersucht. Mengen von $1^1/_2$—$2^1/_2$ g wurden mit 60—70 ccm konz. wäßriger Bariumhydroxydlösung gekocht, wobei zunächst Lösung eintrat, bald aber ein dicker weißer Niederschlag ausfiel. Das überdestillierende *Methylamin oder Ammoniak* — es wurde immer nur *eine* von diesen Basen beobachtet — wurde aufgefangen, titrimetrisch bestimmt und qualitativ identifiziert. Nach $1^1/_2$ stündigem Kochen wurde der weiße Niederschlag abgesaugt, mit Essigsäure gelöst, wobei *Kohlendioxyd* entwich und quantitativ bestimmt wurde; die essigsaure Lösung gab schließlich mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der *Mesoxalsäure.*

Digitized by Google

Auf diese Weise gaben 2,2557 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff: 0,17 g Methylamin, 0,187 g Kohlendioxyd, 1,1227 g Mesoxalsäurephenylhydrazon; d. h. es wurden gefaßt: 0,65 Mol. Methylamin, 0,52 Mol. Kohlendioxyd, 0,64 Mol. Mesoxalsäure.

1,3972 g 5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff gaben 0,064 g Ammoniak, 0,0984 g Kohlendioxyd, 0,60 g Mesoxalsäurephenylhydrazon; d. h. 0,63 Mol. Ammoniak, 0,4 Mol. Kohlendioxyd, 0,5 Mol. Mesoxalsäure.

Zu einem tieferen Einblick in die Zusammensetzung der Stoffe genügten diese Befunde nicht. Im wesentlichen wird das in Stellung 9 befindliche Stickstoffatom als Ammoniak oder Methylamin, und die drei in Stellung 4, 5, 6 stehenden Kohlenstoffatome als Mesoxalsäure gefaßt. Methylierte Harnstoffe, die zweifellos auch entstanden, konnten wir nicht isolieren, da sie in den Endlaugen durch schmierige Nebenprodukte verunreinigt waren.

Abbau der 5-Alkoxyhydantoylharnstoffe.

Isokaffursäure aus
5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff.

3 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure etwa 15 Minuten gekocht. Beim Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator hinterblieb eine firnisartige Masse, die beim Verreiben mit wenig Wasser fest wurde. Nach Absaugen auf Ton wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert: lange vierseitige Prismen mit dachförmigen Enden. Schmelzp. 191° (k. Th.) unter Aufschäumen. Ausbeute 1,1 g; ber. 2,0 g.

0,1265 g gaben 0,1776 CO_2 und 0,0569 H_2O.

	Ber. für $C_6H_9O_4N_3$	Gef.
C	38,5	38,3
H	4,8	5,0

Also liegt das vor kurzem[1]) von uns beschriebene *5-Oxy-3-methylhydantoincarbonsäuremethylamid* („Isokaffursäure") vor.

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3408 (1913).

Digitized by Google

3-Methylhydantoylmethylamid aus 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff.

5 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff wurden mit 15 g mäßig starker Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 mit dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt: frei werdendes Jod wurde von Zeit zu Zeit durch Zugabe von etwas Phosphoniumjodid gebunden. Als die Lösung dauernd farblos blieb, wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit etwa 50 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung mit 1 g Bleioxyd und mit Bleicarbonat versetzt, bis Jodwasserstoff und Phosphorsäure ausgefällt waren, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Nun wurde wieder bei Unterdruck auf etwa 10 ccm eingeengt, und das Filtrat im Vakuumexsiccator auskrystallisieren gelassen. Es kamen 2,5 g *3-Methylhydantoylmethylamid*[1]) in vierseitigen, rechteckig endigenden, manchmal auch zugespitzten Prismen. Schmelzp. 240° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem reinen Vergleichspräparate.

0,1367 g gaben 0,2113 CO_2 und 0,0681 H_2O.
0,1445 g „ 0,2241 CO_2 „ 0,0713 H_2O.
0,1418 g „ 30,6 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.
0,1674 g „ in 37,9 g Eisessig 0,100° Gefrierp.-Erniedrigung
0,2879 g „ „ 37,9 g „ 0,180° „

	Ber. für $C_6H_9O_3N_3$	Gef.	
C	42,1	42,2	42,3
H	5,3	5,6	5,6
N	24,6	24,5	—
M	171	171	165

Seiner Bruttozusammensetzung nach ist der Stoff ein Isomeres des 1,3-Dimethyluramils.

3-Methylhydantoin aus 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff.

5 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff wurden mit 15 g rauchender Jodwasserstoffsäure

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3409 (1913).

Digitized by Google

der Dichte 1,96 in einem auf 130° erhitzten Ölbade eine Stunde unter gelegentlicher Zugabe eines Körnchens Phosphoniumjodid reduziert. Durch Eindampfen bei Unterdruck, Entfernen von Jod und Phosphorsäuren in der beschriebenen Weise wurden 1,7 g *3-Methylhydantoin* erhalten, ber. 2,1 g. Vierseitige Prismen; Schmelzp. 185° (k. Th.). Zur weiteren Identifizierung wurde die schon von L. Siemonsen[1]) erhaltene *Acetyl*verbindung hergestellt.

1-Acetyl-3-methylhydantoin. Eine Lösung von 1 g 3-Methylhydantoin in 8 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^3/_4$ Stunden gekocht und dann im Vakuumexsiccator eindunsten gelassen. Die sich dabei ausscheidende Krystallmasse, die aus rechteckig endigenden Prismen bestand, wurden durch Aufstreichen auf Ton und Waschen mit Äther gereinigt. Ausbeute 0,8 g. Nach Krystallisation aus Essigsäureanhydrid lag der Schmelzpunkt bei 135° ohne Zersetzung.

0,1404 g gaben 0,2373 CO_2 und 0,0674 H_2O.

	Ber. für $C_6H_8O_3N_2$	Gef.
C	46,1	45,9
H	5,2	5,4

Beim Erwärmen mit wäßriger Ammoniaklösung wurde Acetyl leicht abgespalten und 3-Methylhydantoin zurückerhalten.

Methylparabansäure aus 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff.

Ein Gemisch von 2 g 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff, 2 g Kaliumpyrochromat, 20 ccm Wasser und 3 ccm konz. Schwefelsäure wurde $^1/_2$ Stunde im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wurde die tiefgrüne Lösung mehrfach ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers blieb ein öliger Rückstand, der sich in heißem Wasser löste; beim Abkühlen kamen vierseitige Prismen von *Methylparabansäure.* Schmelzp. 154° (k. Th.). Ausbeute 0,3 g; ber. 0,9 g.

[1]) L. Siemonsen, diese Annalen **333**, 131 (1904).

Digitized by Google

Reduktion von 5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff.

a) *Mit verdünnter Jodwasserstoffsäure.* 5 g 5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff wurden mit 15 g Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 bei 60—70° reduziert. Bei Aufarbeitung in der beschriebenen Weise wurden 2,2 g *3-Methylhydantoylmethylamid* erhalten; ber. 3,2 g. Schmelzp. 240° (k. Th.) ohne Zersetzung.

b) *Mit konz. Jodwasserstoffsäure.* 5 g 5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff wurden mit 15 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,96 1 Stunde in einem auf 130° erhitzten Ölbade reduziert. Die Aufarbeitung gab 1,5 g *3-Methylhydantoin*; ber. 2,3 g. Schmelzpunkt 185° (k. Th.).

Versuche mit 1,3-Dimethyluramil.

Über die Einwirkung von Chlor und Methylalkohol auf 1,3-Dimethyluramil.

Nach den Erfahrungen, die wir mit der Einwirkung von Chlor und Alkoholen auf 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester gemacht hatten, schien es nicht ausgeschlossen zu sein, daß 1,3-Dimethyluramil auf die gleiche Weise reagierte. Der Versuch zeigte, daß das nicht der Fall ist. Amino in Stellung 7 wurde als Ammoniak abgespalten, und *1,3-Dimethylalloxan* entstand.

In ein Gemisch von 2 g 1,3-Dimethyluramil und 20 ccm Methylalkohol wurde Chlor bis zur Lösung geleitet. Dann wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingekocht. Nach dem Erkalten wurden 0,53 g *Ammoniumchlorid* (ber. 0,63 g = 1 Mol.) abfiltriert. Das Filtrat gab beim Eindunsten im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd einen amorphen Rückstand, der beim Verreiben fest wurde. Er erwies sich als *Dimethylalloxandihydrat.* Umkrystallisieren aus Wasser gab die typischen sechsseitigen Tafeln. Ausbeute 1,9 g; ber. für 1 Mol. 2,4 g.

0,1590 g gaben 0,2021 CO_2 und 0,0730 H_2O.

0,1329 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 17° und 751,5 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_6H_8O_4N_2, 2H_2O$	Gef.
C	34,9	34,7
H	5,0	5,1
N	13,6	13,8

Über die

Einwirkung von Wasser und Chlor auf 1,3-Dimethyluramil.

Ähnlich verhielt sich 1,3-Dimethyluramil bei Einwirkung von Chlor und Wasser: auch hier trat die Aminogruppe aus. Es wurde *5,5-Dichlor-1,3-dimethylbarbitursäure* und unverändertes Dimethyluramil in Form seines salzsauren Salzes gefaßt.

2 g 1,3-Dimethyluramil wurden in 25 ccm heißem Chlorwasser gelöst, und in die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung noch 5 Minuten Chlor geleitet. Es schieden sich 0,6 g *Dichlordimethylbarbitursäure* ab in Form langer vierseitiger Prismen mit schräger Endung. Nach Krystallisation aus Alkohol zeigte das Präparat den von Techow[1]) angegebenen Schmelzp. 157° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1324 g gaben 0,1540 CO_2 und 0,0354 H_2O.
0,1797 g „ 0,2261 AgCl.

	Ber. für $C_6H_6O_3N_2Cl_2$	Gef.
C	32,0	31,7
H	2,7	3,0
Cl	31,5	31,1

Die Dichlordimethylbarbitursäure löste sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol; leicht in Alkohol; wenig in Äther, Wasser.

Das wäßrige Filtrat von der rohen Dichlordimethylbarbitursäure wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingekocht. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und im Exsiccator auskrystallisieren gelassen. Es kamen vierseitige Prismen von *salzsaurem Dimethyluramil.* Der Stoff schäumte beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 150° auf, wo-

[1]) W. Techow, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3083 (1894).

Digitized by Google

bei Chlorwasserstoff entwich und 1,3-Dimethyluramil zurückblieb.

In den beiden eben beschriebenen Umsetzungen verhält sich also Dimethyluramil anders als die Dimethyluramilcarbonsäureester: die glatte Umsetzungsfähigkeit des am Kohlenstoff in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatoms der letzteren, die teils in einem früheren, teils im folgenden Abschnitte beschrieben ist, fehlt beim Dimethyluramil oder wird vielmehr durch einen komplizierteren Verlauf der Umsetzung verdeckt. Der gleiche Einfluß eines Substituenten tritt auch bei einigen in der folgenden Arbeit beschriebenen Versuchen zutage.

Bis-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureester.

Bis-1,3-dimethyluramil-carbonsäuremethylester.

In eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 5 g 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylester in 100 ccm Wasser wurde während 15 Minuten Chlor geleitet. Hierbei schied sich eine Gallerte aus, die langsam fest und krystallinisch wurde: 1,4 g. Wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, so blieb ein Krystallgemisch, das nach Lösen in Wasser bei erneuter Behandlung mit Chlor eine weitere Menge des neuen Stoffes gab. Insgesamt wurden 3,0 g erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden vierseitige Prismen mit schräger Endfläche erhalten. Schmelzp. 230° (k. Th.) ohne Zersetzung; der Stoff löste sich sehr leicht in Essigester, Aceton, Eisessig; weniger in Alkohol; wenig in Wasser. Kochen mit Essigsäureanhydrid veränderte ihn nicht.

I. 0,1334 g gaben 0,2059 CO_2 und 0,0552 H_2O.
0,1224 g „ 20,1 ccm Stickgas bei 22° u. 753 mm Druck.
II. 0,1389 g „ 0,2126 CO_2 und 0,0577 H_2O.
0,1560 g „ 24,3 ccm Stickgas bei 18° u. 764 mm Druck.
III. 0,1260 g „ 0,1924 CO_2 und 0,0503 H_2O.
0,1231 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 16° u. 751 mm Druck.
IV. 0,1354 g „ 0,2097 CO_2 „ 0,0549 H_2O.
V. 0,1331 g „ 0,2039 CO_2 „ 0,0572 H_2O.

Digitized by Google

0,1344 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 16° u. 765 mm Druck.
0,1120 g „ in 13,53 g Eisessig (in Rechnung gesetzt 13,38 g) 0,056° Siedepunktserhöhung.
0,2205 g gaben in derselben Menge Eisessig 0,113° Erhöhung.

	Ber. für	Gef.				
	$C_{16}H_{20}O_{10}N_6$	I	II	III	IV	V
C	42,1	42,1	41,7	41,6	42,2	41,8
H	4,4	4,6	4,6	4,5	4,5	4,8
N	18,4	18,4	18,1	18,3	—	18,2
M	456		447	436		

Derselbe Stoff entstand bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des 1,3-Dimethyluramilcarbonsäuremethylesters im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur. Aus 2,7 g wurde 1 g erhalten. In Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit war kein Unterschied gegen das zuerst beschriebene Präparat. Die oben angeführten Analysen IV und V wurden mit Präparaten ausgeführt, die aus dem Silbersalze erhalten waren. Ersichtlich wirkt nur das Jod des Jodmethyls auf das Silbersalz, während das Methyl — wahrscheinlich als Äthan — abgespalten wird. Dafür spricht, daß das Silbersalz mit Jod ebenso wie mit Jodmethyl sich zu dem gleichen Stoffe umsetzt.

2 g Silbersalz vom Dimethyluramilcarbonsäuremethylester wurden in einem kleinen Einschmelzrohre mit 10 ccm einer Lösung von Jod in Chloroform 3 Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden 0,4 g des dimolekularen Stoffes erhalten.

Bis-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäureäthylester.

Durch Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von 3 g Dimethyluramilcarbonsäureäthylester in 75 ccm Wasser wurden in der eben beschriebenen Weise zunächst 0,8 g und durch Wiederholung des Chlorierens mit dem Abdampfungsrückstande des Filtrates weitere 0,9 g des dimolekularen Stoffes erhalten. Ausbeute 1,7 g. Er krystallisierte beim Einengen seiner Lösung in Eis-

Digitized by Google

essig im Vakuumexsiccator in langen, schmalen, zugespitzten Blättchen und wurde durch erneute Krystallisation aus Methylalkohol völlig gereinigt. Dabei kamen kleine, derbe, sechsseitige Täfelchen. Schmelzp. 175° (k. Th.) ohne Zersetzung. An Reinprodukt wurden 1,3 g erhalten.

0,1333 g gaben 0,2175 CO_2 und 0,0634 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{24}O_{10}N_6$	Gef.
C	44,6	44,5
H	5,0	5,3

Über das chemische Verhalten der bimolekularen Ester konnte folgendes festgestellt werden:

1. Bei 10 Minuten langem Einleiten von *Chlor* in ein Gemisch von 0,5 g des Methylesters und 15 ccm *Methylalkohol* trat Lösung ein. Durch Eindunsten und Aufarbeiten des Rückstandes wurden 0,3 g des dimolekularen Esters unverändert zurückerhalten. Also fehlt das reaktionsfähige Wasserstoffatom in Stellung 5.

2. Reduktion mit *Jodwasserstoff* bei Wasserbadtemperatur gab 1,3-Dimethyluramil. Aus 1 g Methylester wurden 0,45 g Dimethyluramil erhalten. Bei Zimmertemperatur konnte keine Einwirkung nachgewiesen werden.

3. In ein Gemisch von 0,5 g dimolekularem Methylester in 5 ccm absolutem Alkohol wurde *Ammoniakgas* geleitet, und die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es krystallisierten 0,3 g Ammoniumsalz des 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäuremethylesters aus. Schmelzp. 211° (k. Th.) ohne Zersetzung.

4. Beim Verreiben von 0,5 g dimolekularem Methylester mit 4 ccm alkoholischer *Methylamin*lösung und schwachen Anwärmen wurde eine Lösung erhalten. Sie erstarrte nach einiger Zeit zu einem Brei vom Methylammoniumsalze des 1,3-Dimethyluramilcarbonsäuremethylesters. Krystallisation aus Alkohol gab vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Ausbeute 0,45 g. Schmelzp. 206° (k. Th.) ohne Zersetzung.

Aus all dem ist zu schließen, daß bei der Bildung

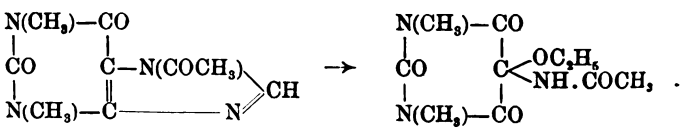
Digitized by Google

der dimolekularen Ester eine komplizierte Umsetzung nicht stattgefunden hat, und daß das in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom des Dimethyluramilcarbonsäureesters ausgetreten ist. Zwei solche Reste haben sich vereinigt. Da der dimolekulare Stoff sich mit Ammoniak oder Methylamin leicht spalten läßt, ist sicher keine Bindung der beiden in Stellung 5 stehenden Kohlenstoffatome eingetreten; es liegt also kein Hydurilsäurederivat vor. Wahrscheinlich haben sich vielmehr die beiden Moleküle in ihrer Enolform oder das eine in Enol-, das andere in Ketoform miteinander unter Sauerstoffbindung vereinigt. Hierüber konnte kein Entscheid getroffen werden. Auch gelang es nicht, den bei Einwirkung von Ammoniak oder Methylamin erfolgenden Reduktionsvorgang des Bisesters experimentell nachzuweisen. Es wäre deshalb nicht ausgeschlossen, daß unsere Auffassung des Bisesters noch einer Korrektur zu unterwerfen ist.

III. 7-Acyltheophylline und ihr Abbau;

von *Heinrich Biltz* und *Karl Strufe.*

Theophyllin besitzt, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, eine besondere Fähigkeit im Glyoxalonringe aufzuspalten. Seine Acylderivate verhalten sich ebenso, wie eine Untersuchung des *7-Acetyltheophyllins* und des *7-Benzoyltheophyllins* zeigte. Acetyltheophyllin geht in Gegenwart von Äthylalkohol beim Einleiten von Chlor in *5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil* über; derselbe Stoff konnte synthetisch aus 7-Acetyl-1,3-dimethyluramil, Alkohol und Chlor erhalten werden.



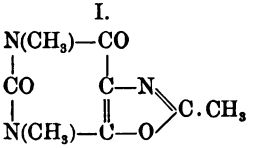
Digitized by Google

Gegen Salpetersäure war er ebenso wie die 5-Alkoxydimethyluramilcarbonsäureester sehr beständig; mit Jodwasserstoff wurde er in 1,3-Dimethyluramil übergeführt. Benzoyltheophyllin verhielt sich vollkommen gleich.

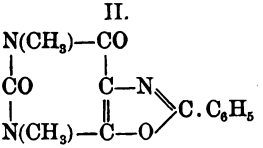
Von Interesse ist ein Vergleich der 7-Acyltheophylline mit Kaffein: alle diese Stoffe sind Xanthine, die an gleichen Stellen Substituenten enthalten. Dadurch, daß beim Kaffein an Stelle 7 ein Methyl, bei den Theophyllinderivaten aber ein Acyl steht, wird der Charakter der Stoffe weitgehend geändert, wie sich in ihren Abbauten zeigt; beim Kaffein ist der Glyoxalinring durch das Methyl stark gefestigt und bleibt erhalten; bei den Acyltheophyllinen wird gerade er aufgespalten und abgebaut.

Bei energischer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethyluramil entsteht ein *Äthenylderivat* (I), das sich von der Enolform des Dimethyluramils

I.



II.



ableitet. Ebenso entsteht mit Benzoylchlorid ein *Benzenylderivat* (II). Beide konnten zu 7-Acyldimethyluramil aufgespalten oder mit Alkohol und Chlor in 5-Alkoxy-1,3-dimethyl-7-acyluramile übergeführt werden. Derselbe Benzenylstoff entstand beim Kochen von 1,3-Dimethylpseudoharnsäure mit Benzoylchlorid, während beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Diacetyl-1,3-dimethylpseudoharnsäure erhalten wurde. Ein analoger Äthenylstoff, der sich vom Thiouramil ableitet, ist bekannt.[1])

Experimenteller Teil.

7-Acetyltheophyllin.

3 g fein gepulvertes Theophyllin wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Nach Einengen

[1]) E. Fischer u. L. Ach, diese Annalen 288, 157 (1895). H. Weidel u. L. Niemilovicz, Monatsh. 16, 721 (1895).

Digitized by Google

auf ein Drittel erstarrte die Lösung zu einem aus langen, feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 3,3 g, ber. 3,6 g.

0,1452 g gaben 0,2590 CO_2 und 0,0636 H_2O.
0,1336 g „ 29,0 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{10}O_3N_4$	Gef.
C	48,6	48,6
H	4,5	4,9
N	25,2	25,2

Acetyltheophyllin löst sich leicht in Alkohol, Essigester; weniger in Benzol, Chloroform; kaum in Äther. Eine aus Chloroform umkrystallisierte Probe schmolz bei 158° (k. Th.) ohne Zersetzung. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung wurde es verseift, und wasserfreies Theophyllin krystallisierte in langen Blättchen mit schräger Endigung aus. Schmelzp. 264° (k.Th.): auch durch Kochen mit Wasser ließ sich die Acetylverbindung verseifen; es krystallisierte beim Abkühlen krystallwasserhaltiges Theophyllin aus.

Es gelang nicht, durch energische Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Theophyllin ein 8-Methyltheophyllin[1]) zu erhalten; weder durch Erhitzen im Rohre auf 190°, noch durch Kochen einer mit Natriumacetat oder Pyridin versetzten Lösung.

5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil.

In ein Gemisch von 2 g fein gepulvertem Acetyltheophyllin und etwa 25 ccm absolutem Alkohol wurde unter andauerndem Umschwenken während 30—40 Sekunden ein kräftiger Chlorstrom geleitet. Dabei ging unter schwacher Erwärmung fast alles Acetyltheophyllin in Lösung. Es ist nicht zweckmäßig zum Lösen der letzten Anteile Acetyltheophyllins länger Chlor einzuleiten, da die Ausbeute dann sinkt und die Aufarbei-

[1]) Vgl. C. F. Böhringer u. Söhne, D. R.-P. 121224, Zentralbl. 1901, II, 71.

Digitized by Google

tung weniger bequem wird. Beim Abkühlen des Filtrats und Ankratzen der Gefäßwandung krystallisierte das Umsetzungsprodukt in Gestalt langer, vierseitiger, rechteckig endigender Prismen; aus der im Vakuumexsiccator eingedunsteten Mutterlauge krystallisierte der Rest. Das Rohprodukt wurde von etwas beigemengtem Ammoniumchlorid durch kurzes Auswaschen mit Wasser befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden aus 10 g Acetyltheophyllin in fünf Portionen 9,3 g erhalten, ber. 11,6 g.

0,1379 g gaben 0,2371 CO_2 und 0,0766 H_2O.
0,1336 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_5N_3$	Gef.
C	46,7	46,9
H	5,9	6,2
N	16,3	16,5

5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil schmolz bei 215° (k. Th.) unter Rötung. Es löste sich reichlich in Essigester, Aceton, Chloroform; weniger in Alkohol, Wasser, Benzol; sehr wenig in Äther, Petroläther.

Gegen Verseifung scheint es widerstandsfähiger zu sein als Acetyltheophyllin. Eine Lösung von 0,2 g in 5 ccm Ammoniaklösung, die auf dem Wasserbade bereitet war, wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet; aus dem Rückstand wurde die Hälfte unverändert zurückerhalten. Auffallend war, daß es sich mit konz. Salpetersäure ohne wesentliche Veränderung abrauchen ließ; aus 0,3 g wurden 0,2 g zurückerhalten. Ebenso verhielten sich die Alkoxydimethyluramilcarbonsäureester. Dagegen konnte es durch Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,5 nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Weise leicht reduziert werden: aus 2 g wurden 0,9 g Dimethyluramil erhalten, ber. 1,2 g.

5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil.

Die Methoxyverbindung wurde ebenso wie die Äthoxyverbindung gewonnen. Die beim Chlorieren erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade auf ein Drittel ein-

Digitized by Google

geengt. Der nach Zugabe von Äther zu der eingeengten Lösung sich bildende dicke Krystallbrei wurde auf Ton gestrichen, mit kaltem Wasser vom Ammoniumchlorid befreit und aus Alkohol krystallisiert. Aus 4 g wurden 3,2 g erhalten, ber. 4,4 g. Feine Nadeln, Schmelzp. 251° (k. Th.) unter Braunfärbung.

0,1245 g gaben 0,2025 CO_2 und 0,0609 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{13}O_5N_3$	Gef.
C	44,6	44,4
H	5,4	5,5

Die Löslichkeitsverhältnisse erwiesen sich ähnlich denen des Äthoxystoffes; nur war der Methoxystoff etwas weniger löslich in Chloroform, Essigester, Aceton.

1,3-Dimethyl-7-acetyluramil.[1])

1,3-Dimethyluramil wird beim Kochen seiner Lösung in einer reichlichen Menge Essigsäureanhydrid leicht acetyliert; wird zu wenig Essigsäureanhydrid genommen, so verkohlt ein Teil ehe er in Lösung geht.

2 g Dimethyluramil werden mit 35 ccm Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde gekocht. Die tiefrote Lösung wurde im Vakuum auf ein Viertel eingekocht und dann im Exsiccator über Natronkalk völlig eingedunstet: der firnisartige Rückstand wurde mit wenig wasserfreiem Alkohol verrieben. Die dabei entstandene Krystallmasse wurde auf Ton abgesaugt, dann mit Äther gewaschen und aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert: lange, sechsseitige Blättchen. Ausbeute 1,7 g, ber. 2,5 g. Schmelzp. 208° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1242 g gaben 0,2057 CO_2 und 0,0614 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_4N_3$	Gef.
C	45,1	45,2
H	5,2	5,5

Die Acetylverbindung löste sich leicht in Eisessig. Aceton; etwas weniger in Alkohol, Essigester, Chloro-

[1]) Über 7-Acetyluramil vgl. O. Piloty und C. Finckh, diese Annalen **333**, 85 (1904).

Digitized by Google

form; kaum in Äther. Aus Natriumcarbonatlösung machte sie Kohlensäure frei.

Die gegebene Vorschrift ist des Einengens im Vakuumexsiccator wegen etwas langwierig, führt aber zum Ziele. Als wir die Acetylierungslösung ganz einkochten, wurde ein dick-öliger Rückstand erhalten, der schlecht oder gar nicht krystallisierte. Ein mehrstündiges Kochen bei der Acetylierung veränderte die Art der Umsetzung nicht.

Synthese von 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil.

In ein Gemisch von 1 g 1,3-Dimethyl-7-acetyluramil und 15 ccm absolutem Alkohol wurde Chlor geleitet, bis Lösung eingetreten war. Beim Abkühlen krystallisierte die 5-Äthoxyverbindung in langen, vierseitigen, reckeckig abgeschnittenen Prismen aus. Ausbeute 0,8 g, ber. 1,2 g. Schmelzp. 215° (k. Th.) unter Rötung.

Synthese von 5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-acctyluramil.

In gleicher Weise wurde die Methoxyverbindung erhalten, und zwar aus 1 g 0,7 g, ber. 1,14 g. Sie krystallisierte aus Alkohol in feinen Nädelchen, die bei 251° (k. Th.) unter Bräunung schmolzen und mit dem aus Acetyltheophyllin erhaltenen Präparate in jeder Beziehung gleich waren.

Äthenyl-1,3-dimethyluramil.

Ein Gemisch von 2 g 1,3-Dimethyluramil, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm Pyridin wurde 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die rotbraune Lösung wurde auf dem Wasserbade unter Druckverminderung auf ein Drittel eingeengt. Beim Stehen im Vakuumexsiccator über Natronkalk krystallisierte der *Äthenylstoff* in prächtigen 1—2 cm langen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnte etwa 1 g Dimethylacetyluramil erhalten werden. Der rohe Äthenylstoff wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 0,5 g. Schmelzp. 149° (k. Th.) ohne Zersetzung.

Digitized by Google

0,1335 g gaben 0,2411 CO_2 und 0,0582 H_2O.
0,1289 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_3N_3$	Gef.
C	49,2	49,3
H	4,6	4,9
N	21,5	21,5

Der Stoff löste sich sehr leicht in Chloroform; leicht in Wasser, Alkohol, Essigester; kaum in Äther. Durch Lösen in der sechs- bis achtfachen Menge heißer verdünnter Salzsäure und Eindunsten im Vakuumexsiccator wurde er leicht in *1,3-Dimethyl-7-acetyluramil* übergeführt; aus 0,5 g wurden 0,4 g erhalten. Schmelzp. 208° (k. Th.) unter Zersetzung. Auch durch Analyse wurde das Vorliegen der Acetylverbindung bestätigt.

0,1265 g gaben 0,2097 CO_2 und 0,0634 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_4N_3$	Gef.
C	45,1	45,2
H	5,2	5,6

7-Benzoyltheophyllin.

Ein Gemisch von 5 g fein gepulvertem, wasserfreiem Theophyllin und 40 ccm Benzoylchlorid wurde gekocht, bis sich — unter Entweichen von Chlorwasserstoff — alles gelöst hatte. Beim Abkühlen entstand ein Brei glänzender, verfilzter Nädelchen. Er wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Benzoyltheophyllin wurde unter Vermeidung längeren Kochens aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7 g, ber. 7,9 g. Schmelzp. 202° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1192 g gaben 0,2579 CO_2 und 0,0480 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_3N_4$	Gef.
C	59,1	59,0
H	4,3	4,5

Der Stoff löste sich reichlich in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol; weniger in wasserfreiem Alkohol; sehr wenig in Äther. Durch längeres Kochen mit gewöhnlichem Alkohol konnte er glatt verseift werden.

Digitized by Google

5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil.

Ein Gemisch von 3 g Benzoyltheophyllin und 30 ccm absolutem Alkohol wurde in der beim Acetyltheophyllin beschriebenen Weise durch Chlor oxydiert. Die auf dem Wasserbade eingeengte Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei aus feinen, verfilzten Nadeln. Nach Auswaschen des Rohproduktes mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol schmolz der neue Stoff bei 167° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ausbeute 2,7 g, ber. 3,4 g.

0,1252 g gaben 0,2576 CO_2 und 0,0609 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_5N_3$	Gef.
C	56,4	56,1
H	5,4	5,4

Der Äthoxystoff löste sich sehr leicht in Essigester, Aceton, Benzol, Eisessig; leicht in Alkohol; weniger in Wasser; nicht merklich in Äther.

5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil.

In genau gleicher Weise wurde die Methoxyverbindung gewonnen; und zwar aus 2 g Benzoyltheophyllin 1,6 g, ber. 2,1 g. Glänzende, lange, vierseitige Prismen mit rechteckig ansetzender Endfläche. Schmelzp. 162° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1168 g gaben 0,2353 CO_2 und 0,0540 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_5N_3$	Gef.
C	55,1	54,9
H	5,0	5,2

Die Löslichkeiten weichen von denen der Äthoxyverbindung nicht wesentlich ab.

Benzenyl-1,3-dimethyluramil.

Ein Gemisch von 2 g 1,3-Dimethyluramil und 15 ccm Benzoylchlorid wurde gekocht, bis alles in Lösung gegangen war und kein Chlorwasserstoff mehr entwich; das dauerte etwa $^3/_4$ Stunden. Beim Erkalten schied sich *Benzenyldimethyluramil* in glänzenden Nädelchen unter Bildung eines dicken Breies aus. Nach Verdünnen mit

Digitized by Google

Äther wurde abgesaugt, und der Filterinhalt aus viel Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g, ber. 3,0 g. Schmelzp. 237° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1253 g gaben 0,2788 CO_2 und 0,0488 H_2O.
0,1179 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_3N_3$	Gef.
C	60,7	60,7
H	4,3	4,6
N	16,3	16,5

Die Benzenylverbindung löste sich leicht in Eisessig; schwer in Alkohol; sehr schwer in Wasser. Von Natronlauge wurde sie nicht aufgenommen. Selbst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure ließ sie sich nicht zu Benzoyluramil aufspalten, wurde dabei vielmehr nicht angegriffen.

Überführung in 5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil.

In ein Gemisch von 0,5 g Benzenyl-1,3-dimethyluramil und 15 ccm Methylalkohol wurde Chlor geleitet, bis alles gelöst war. Nach Einengen bei Wasserbadtemperatur auf ein Drittel krystallisierte beim Abkühlen die Methoxylverbindung in langen vierseitigen Prismen aus. Sie wurde aus Alkohol krystallisiert. Schmelzp. 162° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ausbeute 0,4 g, ber. 0,55 g. Sie erwies sich in allen Eigenschaften als gleich mit dem aus Benzoyltheophyllin erhaltenen Präparate; auch in der Zusammensetzung:

0,1336 g gaben 0,2689 CO_2 und 0,0617 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_5N_3$	Gef.
C	55,1	54,9
H	5,0	5,2

Überführung in 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil.

In gleicher Weise wurden aus 0,5 g Benzenyldimethyluramil und Äthylalkohol 0,45 g der Äthoxyverbindung erhalten, ber. 0,58 g. Verfilzte Nadeln. Schmelzp. 167° (k. Th.); ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem aus Benzoyltheophyllin erhaltenen Präparate.

Digitized by Google

Darstellung aus 1,3-Dimethylpseudoharnsäure.

Dasselbe Benzenyl-1,3-dimethyluramil wurde auch durch Kochen eines Gemisches von 0,5 g 1,3-Dimethylpseudoharnsäure mit 2—3 ccm Benzoylchlorid erhalten. Als kein Chlorwasserstoff mehr entwich, wurde abkühlen gelassen, und die abgeschiedene Nadelmasse mit Alkohol gewaschen. Umkrystallisiert wurde aus Eisessig unter Zugabe von Alkohol. Ausbeute 0,5 g, ber. 0,64 g. Schmelzp. 237° (k. Th.).

Diacetyl-1,3-dimethylpseudoharnsäure.

Beim Kochen von 1,3-Dimethylpseudoharnsäure und Essigsäureanhydrid wurde nicht Äthenyl-1,3-dimethyluramil, sondern Diacetyl-1,3-dimethylpseudoharnsäure erhalten. Das eine Acetyl steht jedenfalls am Stickstoff in Stellung 7, an den bei der eben beschriebenen Benzoylierung der Dimethylpseudoharnsäure das Benzoyl zweifellos zunächst auch getreten ist; das zweite Acetyl hat vielleicht das bei Enolisierung entstandene Hydroxyl verestert.

Ein Gemisch von 2 g 1,3-Dimethylpseudoharnsäure und 25 ccm Essigsäureanhydrid wurde $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abdampfen unter Druckverminderung auf dem Wasserbade blieb eine mit öligen Produkten durchsetzte Krystallmasse, die aus Alkohol und dann aus wenig Essigsäureanhydrid umkrystallisiert wurde. Vierseitige Prismen mit rechtwinklig angesetzter Endfläche. Ausbeute 1,7 g, ber. 2,8 g. Schmelzp. 201° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1331 g gaben 0,2165 CO_2 und 0,0568 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_6N_4$	Gef.
C	44,3	44,4
H	4,7	4,8

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig; etwas weniger in Alkohol; wenig in Wasser. Durch kurzes Kochen mit einem Gemische gleicher Teile Eisessig und verdünnter Salzsäure wurde er glatt zu 1,3-Dimethylpseudoharnsäure verseift.

Digitized by Google

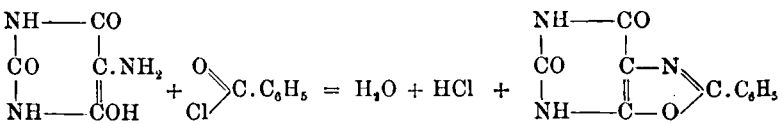
Diese und die beiden vorstehenden Untersuchungen wurden durch Überlassung beträchtlicher Mengen Theophyllin ermöglicht, die wir den *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp.* in Elberfeld und dem Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums ihrer pharmazeutischen Abteilung, Herrn Dr. Fritz Hofmann, verdanken. Dafür sei ihnen bester Dank gesagt.

IV. Benzenyluramil und Methylbenzenyluramil;

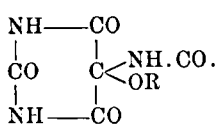
von *Heinrich Biltz.*

(Bearbeitet von Hrn. Dr. *Karl Strufe* und Hrn. Dr. *Josef Kartte.*)

1,3-Dimethyluramil setzt sich, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, mit kochendem Benzoylchlorid zu 1,3-Dimethylbenzenyluramil um. Im folgenden wird beschrieben, daß sich *Uramil* und *1-Methyluramil* ebenso verhalten.



Bei energischer Einwirkung von Benzoylchlorid werden die zwei am Stickstoff stehenden Wasserstoffatome durch Benzoyle ersetzt; andrerseits lassen sich diese Benzoyle mit Laugen leicht wieder abspalten. Mit Alkohol und Chlor wird der Oxazolring gesprengt, und es entstehen 5-Alkoxy-7-benzoyluramile,



Digitized by Google

die bei energischer Reduktion mit Jodwasserstoff in Uramile übergehen.

Derivate des Uramils (J. Kartte).

1,3-Dibenzoylbenzenyluramil.

Ein Gemisch von 5 g Uramil und 100 ccm Benzoylchlorid wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die tiefdunkle Lösung wurde durch einen Goochtiegel mit trocknem Asbestpolster gesaugt und bei Unterdruck auf etwa ein Viertel eingekocht. Nach Zugabe von etwa 200 ccm entwässertem Alkohol, wobei mit Eis gekühlt wurde, schied sich ein dunkles Öl ab, das bald zu einer orangefarbenen Krystallmasse erstarrte. Nach 2 Stunden wurde abgesaugt. Ausbeute 12 g, ber. 15,4 g. Beim Umkrystallisieren aus Essigester unter Zugabe von etwas Tierkohle kamen fast farblose, lange, schmale Prismen. Schmelzp. 186° (k. Th.).

0,1622 g gaben 0,4084 CO_2 und 0,0526 H_2O.
0,1256 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{15}O_5N_3$	Gef.
C	68,6	68,7
H	3,5	3,6
N	9,6	9,7

Der Stoff löste sich leicht in Toluol, Ligroin, Benzol, Chloroform; weniger in Eisessig, Essigester, Essigsäureanhydrid, Aceton; wenig in Alkohol; und nicht in Wasser.

Benzenyluramil.

Eine Lösung von 2 g Dibenzoylbenzenyluramil in etwa 50 ccm Aceton wurde in einer flachen Abdampfschale mit 10 ccm 2n-Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt, und dabei durch Rühren für möglichst gute Mischung beider Schichten gesorgt. Nach Verdunsten des Acetons wurde die hinterbleibende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und der Niederschlag zur Entfernung von Benzoesäure mehrfach mit heißem Wasser ausgezogen. Ausbeute 0,8 g, d. h. 70 Proz. der berechneten Menge.

Digitized by Google

Benzenyluramil war in sämtlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Dadurch erwies es sich als ein Verwandter der ihm formal nahestehenden Harnsäure. Nur in kochendem Eisessig löste es sich etwas; aus dieser Lösung kamen beim Erkalten Prismen, deren Kanten häufig gerundet waren. Schmelzp. 314° (k. Th.) unter Aufschäumen und völliger Zersetzung.

0,1541 g gaben 0,3264 CO_2 und 0,0471 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_7O_3N_3$	Gef.
C	57,6	57,8
H	3,1	3,4

5-Äthoxy-7-benzoyluramil.

In ein Gemisch von 2 g Benzenyluramil und etwa 30 ccm absolutem Alkohol wurde unter gelegentlicher Kühlung durch Wasser 3 Minuten lang Chlor in kräftigem Strome geleitet. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuumexsiccator zur Trockne gedampft; die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit etwas Alkohol gemischt und abgesaugt. Ausbeute 2,4 g; ber. 2,5 g. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol kamen Täfelchen von rhombischem Umrisse, die bei 225° (k. Th.) unter Zersetzung schmolzen.

0,1736 g gaben 0,3421 CO_2 und 0,0768 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_5N_3$	Gef.
C	53,6	53,7
H	4,5	4,9

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol; weniger in Wasser, Essigester, Aceton; schwer oder gar nicht in Benzol, Äther, Chloroform.

5-Methoxy-7-benzoyluramil.

In gleicher Weise wurden aus 2 g Benzenyluramil und 20 ccm Methylalkohol 2,4 g (ber. 2,45 g) Methoxybenzoyluramil erhalten. Es krystallisierte aus Wasser in schmalen Prismen mit schiefer Endfläche und schmolz bei 244° (k. Th.) unter Rotfärbung und starkem Aufschäumen.

Digitized by Google

0,1745 g gaben 0,3341 CO_2 und 0,0645 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_5N_3$	Gef.
C	52,0	52,2
H	4,0	4,1

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; weniger in Wasser; und kaum in Toluol, Chloroform, Äther.

Reduktion. 0,7 g der Methoxyverbindung wurden mit 7 g rauchender Jodwasserstoffsäure unter gelegentlichem Zusatze eines Körnchens Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei schied sich *Uramil* ab, größtenteils in Bindung an Jodwasserstoff. Es wurde nach Beendigung der Umsetzung und Abkühlen abgesaugt, mit heißem Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0,3 g; ber. 0,35 g.

Derivate des 1-Methyluramils (K. Strufe).

Methylbenzenyluramil.

Ein Gemisch von 2 g 1-Methyluramil und 10 ccm Benzoylchlorid wurde am Steigrohre zum Kochen erhitzt. Unter Rötung und Entweichen von Chlorwasserstoff setzte Reaktion ein. Nach 5 Minuten begann Abscheidung von Methylbenzenyluramil. Nach weiteren 5 Minuten wurde abkühlen gelassen, das gleiche Volum Alkohol hinzugesetzt und abgesaugt; nachgewaschen wurde sorgfältig mit Alkohol und dann mit Äther. Sechsseitige Täfelchen. Ausbeute 2,4 g; ber. 3,3 g. Da der Stoff sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht löste, konnte er nicht umkrystallisiert werden. In Natronlauge löste er sich als Natriumsalz und konnte aus dieser Lösung mit Säuren wieder gefällt werden. Das wie beschrieben hergestellte Präparat schmolz bei 324° (k. Th.) unter völliger Zersetzung und erwies sich bei der Analyse als rein.

0,1185 g gaben 0,2562 CO_2 und 0,0422 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_9O_3N_3$	Gef.
C	59,2	59,0
H	3,7	4,0

Digitized by Google

Der gleiche Stoff bildete sich beim Kochen von *1-Methylpseudoharnsäure* mit Benzoylchlorid, ebenso wie 1,3-Dimethylbenzenyluramil aus 1,3-Dimethylpseudoharnsäure entsteht.

Die Stellung des Methyls in Methylbenzenyluramil ließ sich nicht mit Sicherheit erweisen. Der Schluß des Oxazolringes kann in zweierlei Weise erfolgen, so daß Methyl entweder in Stellung 1 oder in Stellung 3 zu stehen kommt. Ich vermute, daß 1-Methylbenzenyluramil gebildet wird. Dafür spricht, daß die im Ringsysteme methylierte Monomethylpseudoharnsäure sich in 1-Mehylharnsäure, und nicht in 3-Methylharnsäure überführen läßt. Bei der Analogie dieses und des hier interessierenden Ringschlusses liegt die Vermutung nahe, daß beide in gleicher Weise erfolgen.

Methylbenzoylbenzenyluramil.

Das am Stickstoff stehende Wasserstoffatom des Methylbenzenyluramils läßt sich leicht durch Benzoyl ersetzen. Wenn — wie es wahrscheinlich ist — Methyl in Stellung 1 steht, würde Benzoyl seinen Platz in 3 haben. Ein Gemisch von 2 g 1-Methyluramil und etwa 10 ccm Benzoylchlorid wurde unter Rückfluß gekocht. bis nach rund einer Stunde alles gelöst war. Beim Abkühlen der schwarzbraunen Lösung krystallisierte eine verfilzte Nadelmasse aus, die nach Absaugen und sorgfältigem Waschen mit Alkohol und Äther fast farblos und analysenrein war. Ausbeute 4 g; ber. 4,6 g. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig konnte sie völlig entfärbt werden. Schmelzp. 246° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1207 g gaben 0,2895 CO_2 und 0,0432 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_4N_3$	Gef.
C	65,7	65,4
H	3,8	4,0

Der Stoff löste sich leicht in Eisessig; schwer in Alkohol und Wasser. Durch verdünnte Natronlauge wurde er zu Methylbenzenyluramil verseift.

Digitized by Google

5-Methoxy-1-methyl-7-benzoyluramil.

In ein Gemisch von 2 g Methylbenzenyluramil und 20 ccm Methylalkohol wurde unter Kühlen mit Wasser und stetem Umschwenken während 5 Minuten Chlor in lebhaftem Strome geleitet. Von 1,1 g unverändertem Methylbenzenyluramil wurde abfiltriert, und das Filtrat im Vakuumexsiccator eingedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit wenig Alkohol verrieben und abgesaugt. Ausbeute 0,6 g; ber. 1,1 g. Beim Umkrystallisieren aus Wasser kamen lange, vierseitige Prismen mit schräger Endfläche, die bei 190° (k. Th.) ohne Zersetzung zu einer hellgelblichen Schmelze schmolzen.

0,1311 g gaben 0,2569 CO_2 und 0,0551 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_5N_3$	Gef.
C	53,6	53,4
H	4,5	4,7

Der Stoff löste sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigester; weniger in Wasser; nicht in Äther.

5-Äthoxy-1-methyl-7-benzoyluramil.

Die Äthoxyverbindung wurde in gleicher Weise dargestellt. Von 2 g Methylbenzenyluramil setzte sich die Hälfte mit Äthylalkohol und Chlor um und gab 0,5 g der gewünschten Verbindung; ber. 1,2 g. Sie wurde aus Alkohol krystallisiert zu derben Tafeln von rhombischem Umrisse, die bei 200° (k. Th.) unter schwacher Bräunung schmolzen. Die Löslichkeiten waren die gleichen wie bei der Methoxyverbindung.

0,1287 g gaben 0,2605 CO_2 und 0,0598 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_5N_3$	Gef.
C	55,1	55,2
H	5,0	5,2

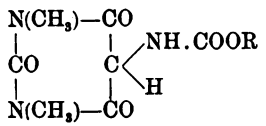
Digitized by Google

V. Die Salzbildung der Barbitursäure und ihrer Derivate;

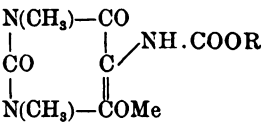
von *Heinrich Biltz.*

In den vorhergehenden Arbeiten sind einige Stoffe beschrieben, die stark saure Eigenschaften besitzen, ohne Carboxyl zu erhalten. Es handelt sich um Derivate des *Dimethyluramils*, die am Stickstoff in Stellung 7 acyliert sind (z. B. Formel I); die Salze leiten sich von der Enolform (II) ab.

I.



II.



Die in diesem Beispiele näher studierte Salzbildung läßt eine vergleichende Zusammenstellung von Salzen anderer Barbitursäurederivate wünschenswert erscheinen. Besonders lehrreich sind dabei die Stoffe, die Alkyle am Stickstoff in Stellung 1 und 3 tragen und deshalb an dieser Stelle keine Salzbildung eingehen können.

Barbitursäuren.

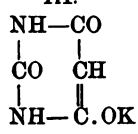
Barbitursäure wirkt wesentlich als einbasische Säure. Die Konstante beträgt 100 K = 0,00979.[1]) Somit steht die Säure ihrer Stärke nach zwischen Ameisensäure und Essigsäure. Die Alkalimetallsalze (III) und das Ammoniumsalz sind gegen Wasser beständig; auch werden sie durch Essigsäure nicht zerlegt.[2]) Barbitursäure kann aber auch zweibasisch sein[3]); doch wird das zweite Metallatom bei den wasserlöslichen Salzen leicht durch

[1]) P. A. Trübsbach, Zeitschr. phys. Chem. **16**, 717 (1895).
[2]) A. v. Baeyer, diese Annalen **130**, 138 (1864).
[3]) A. v. Baeyer, diese Annalen **130**, 141 (1864).

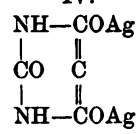
Digitized by Google

Hydrolyse abgespalten. Da das Disilbersalz mit Jodmethyl 5.5-Dimethylbarbitursäure[1]) liefert, ist ihm die Formel IV zuzuschreiben.

III.



IV.



1,3-Dimethyl-barbitursäure ist ebenfalls vorwiegend einbasisch; bekannt ist ein Monokaliumsalz.[2]) Auf ein Disilbersalz, das wahrscheinlich von ihr darstellbar sein wird, ist nicht gefahndet worden.

Die Iminwasserstoffatome der Barbitursäuren haben nur eine sehr geringe Acidität. Dargestellt ist ein Dinatriumsalz[3]) und ein Disilbersalz[4]) der 5,5-Dimethylbarbitursäure. Vom Mononatriumsalze der 5,5-Diäthylbarbitursäure ist bekannt, daß es durch Kohlensäure gespalten wird.[5]) Auch von der 5,5-Dipropylbarbitursäure ist ein Mononatriumsalz bekannt[6]).

Im Einklange damit steht, daß Monobrombarbitursäure (V) eine einbasische, und Dibrombarbitursäure gar keine Säure[7]) mehr ist.

Völlig abweichend verhält sich *5-Nitrobarbitursäure.* Sie ist eine sehr starke Nitrosäure[8]) und bildet als solche gelbe Salze (VI), kann aber auch, wie Holleman[9]) zeigte,

---

[1]) M. Conrad, M. Guthzeit, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1643 (1881); Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2846 (1882).

[2]) W. Techow, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3084 (1894).

[3]) E. Fischer u. A. Dilthey, diese Annalen **335**, 342 (1904).

[4]) M. Conrad u. M. Guthzeit, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2848 (1882).

[5]) E. Fischer u. A. Dilthey, diese Annalen **335**, 340 (1904).

[6]) E. Fischer u. A. Dilthey, diese Annalen **335**, 345 (1904).

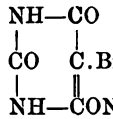
[7]) A. v. Baeyer, diese Annalen **130**, 130ff. (1864); E. Mulder, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 2309 (1879).

[8]) P. A. Trübsbach, Ztschr. phys. Chem. **16**, 718 (1895).

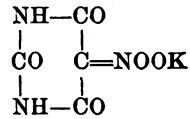
[9]) A. F. Holleman, Rec. **16**, 167 (1897).

Digitized by Google

V.



VI.



zwei weitere Wasserstoffatome durch Metall ersetzen und somit auch dreibasisch wirken. Ganz entsprechend ist 1,3-Dimethyl-5-nitrobarbitursäure eine starke einbasische Nitrosäure; von ihr ist ein Mononatriumsalz[1]) untersucht worden.

Daß auch die Violursäure als 5-Nitrosobarbitursäure wirken und als solche blaue Salze geben kann, zeigte Hantzsch.[2])

Hydurilsäuren.

Die von A. Schlieper[3]) entdeckte, von A. v. Baeyer näher untersuchte Hydurilsäure ist nach Murdoch und Doebner[4]) eine 5,5-Dibarbitursäure. Diese Formel wurde neuerdings von Conrad[5]) bewiesen. Im Einklange mit ihr steht die Salzbildung. A. v. Baeyer[6]) stellte fest, daß Hydurilsäure eine starke zweibasische Säure ist. Durch calorimetrische Messungen zeigte Matignon[7]), daß sie als einbasische Säure außerordentlich stark ist, was mit der Baeyerschen Beobachtung im Einklange steht, daß einige saure Salze der Hydurilsäure sich aus ihr und den entsprechenden Metallchloriden und -sulfaten bilden, z. B. die sauren Calcium-, Kupfer-, Zinksalze; als zweibasische Säure wirkt Hydurilsäure etwas schwächer und entspricht an Stärke etwa der Essigsäure; demgemäß konnten einige neutrale Salze, wie das Natrium- und Kupfersalz, aus essigsaurer Lösung

[1]) W. Techow, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3086 (1894).

[2]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 67 (1910).

[3]) Schlieper, diese Annalen **56**, 10 (1845).

[4]) J. Murdoch u. O. Doebner, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1102 (1876).

[5]) M. Conrad, diese Annalen **356**, 24 (1907).

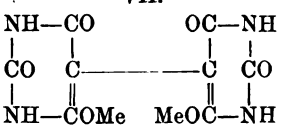
[6]) A. v. Baeyer, diese Annalen **127**, 11 (1863).

[7]) C. Matignon, Ann. chim. phys. [6] **28**, 328 (1893).

Digitized by Google

erhalten werden. Diese Salze sind zweifellos als Enolsalze (VII) aufzufassen:

VII.



Schließlich zeigten die Untersuchungen Matignons, daß auch am Stickstoff stehender Wasserstoff ersetzt werden kann, daß hierbei aber nur eine sehr schwache Acidität wirksam ist.

Beweisend für diese Auffassung der Hydurilsäuresalze ist die *Tetramethylhydurilsäure* und ihre Salzbildung; da in ihr am Stickstoff kein Wasserstoffatom direkt gebunden ist, kommt für ihre sauere Natur nur der am Kohlenstoff in Stellung 5 stehende Wasserstoff in Frage. Tetramethylhydurilsäure wurde von E. Fischer und L. Reese[1]) entdeckt. Calorimetrische Messungen Matignons[2]) zeigten, daß sie eine zweibasische Säure ist; auch stellte er ein in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz dar, analysierte es aber nicht. Um die zweibasische Natur der Säure sicherzustellen, hat Herr Dr. K. Strufe dasselbe Kaliumsalz und das Ammoniumsalz hergestellt und analysiert.

Diammoniumsalz der Tetramethylhydurilsäure.

Tetramethylhydurilsäure wurde nach der E. Fischer und Reeseschen Vorschrift gewonnen. Aus 50 g Amalinsäure wurden 10 g erhalten. Statt Amalinsäure konnte 1,3-Dimethyldialursäure verwandt werden; die Ausbeute war die gleiche.

Aus einer Lösung von 1 g Tetramethylhydurilsäure in einigen Kubikzentimetern warmer konzentrierter Ammoniaklösung schied sich beim Abkühlen das neutrale Ammoniumsalz aus. Kurze, vierseitige Prismen mit

[1]) E. Fischer u. L. Reese, diese Annalen 221, 339 (1883).

[2]) C. Matignon, Ann. chim. phys. [6] 28, 338 (1893).

Digitized by Google

schräger Endfläche. Schmelzp. 272° (k. Th.) unter Rötung und Zersetzung. Ausbeute 0,8 g, ber. 1,16 g. Das Salz enthielt ein Mol. Krystallwasser.

0,1420 g gaben 0,2074 CO_2 und 0,0811 H_2O.
0,1316 g „ 26,5 ccm Stickgas bei 18° u. 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6N_6,H_2O$	Gef.
C	39,7	39,8
H	6,1	6,4
N	23,2	23,1

Dikaliumsalz der Tetramethylhydurilsäure.

1 g Tetramethylhydurilsäure wurde unter schwachem Erwärmen in etwa 10 ccm Kaliumhydroxydlösung gelöst. Beim Versetzen der abgekühlten Lösung mit dem gleichen Volum Methylalkohol schied sich das Salz ab. Kleine, derbe, flächenreiche Krystalle. Ausbeute 1 g; ber. 1,2 g.

0,2501 g gaben 0,1155 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6N_4K_2$	Gef.
K	20,3	20,7

Zum Nachweise, daß bei der Bildung des Salzes keine Spaltung der Säure stattgefunden hat, wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,5 g Dikaliumsalz mit starker Salzsäure angesäuert: es schieden sich 0,3 g Tetramethylhydurilsäure aus; ber. 0,4 g.

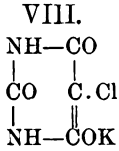
Nicht im Einklange mit der gegebenen Auffassung für die Salzbildung der Hydurilsäuren steht die „*Dichlorhydurilsäure*". A. v. Baeyer[1]) erhielt sie bei Einwirkung von Kaliumchlorat auf ein Gemisch von Hydurilsäure und starker Salzsäure und stellte durch Analyse ihres Kaliumsalzes ihre zweibasische Natur fest. Da Dichlorhydurilsäure sehr beständig ist, kann Chlor nicht am Stickstoff stehen; demnach müssen die zwei an dem Kohlenstoffatome in Stellung 5 stehenden Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sein. Dann wäre aber die Säurenatur des Stoffes nicht zu verstehen; zumal Baeyer ausdrücklich angibt, daß eine *starke* Säure vorliegt. Vielleicht ist es möglich die Schwierigkeit durch die An-

[1]) A. v. Baeyer, diese Annalen 127, 26 (1863).

Digitized by Google

nahme zu lösen, daß der Stoff gar nicht der Formel $C_8H_4O_6N_4Cl_2$ entspricht, sondern daß einfach Monochlorbarbitursäure $C_4H_3O_3N_2Cl$ vorliegt, deren mit einem Mol. Wasser krystallisierendes Kaliumsalz sich von der Enolformel (VIII) ableitet:

VIII.



Das Entstehen von Chlorbarbitursäure aus Hydurilsäure würde der Bildung von Dilitursäure (5-Nitrobarbitursäure) aus Hydurilsäure und Salpetersäure[1]) entsprechen. Diese Interpretation der „Dichlorhydurilsäure" soll durch Versuche, die zur Zeit im Gange sind, geprüft werden.

Dialursäuren.

Dialursäure ist, wie Behrend und Friedrich[2]) zeigten, ausschließlich eine einbasische Säure. Nach Leitfähigkeitsmessungen von Trübsbach[3]) besitzt sie etwa dieselbe Stärke wie Barbitursäure; wie diese kann sie Acetate zerlegen.[4]) Gleiches gilt von der Acetyldialursäure, der ich — wegen ihrer Fähigkeit, mit Alloxan ein Acetylalloxantin zu geben — die Formel einer 1-Acetyldialursäure zuweisen möchte, während ihre Entdecker[5]) annahmen, daß das Hydroxyl acetyliert sei; aus ihrer mit Kaliumacetat versetzten Lösung fällt Alkohol ein Monokaliumsalz.

Auch die Dimethyldialursäure wirkt als einbasische Säure; ein entsprechendes Kaliumsalz und ein Bariumsalz sind analysiert.[6])

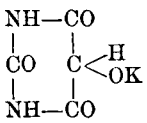
---

[1]) A. v. Baeyer, diese Annalen **127**, 211 (1863).
[2]) R. Behrend u. H. Friedrich, diese Annalen **344**, 1 (1905).
[3]) P. A. Trübsbach, Zeitschr. phys. Chem. **16**, 720 (1895).
[4]) R. Behrend u. R. Schultz, diese Annalen **365**, 25 (1909).
[5]) R. Behrend u. H. Friedrich, diese Annalen **344**, 8 (1905).
[6]) W. Techow, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3083 (1894).

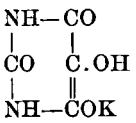
Digitized by Google

Für die Salze der Dialursäuren kämen zwei Formeln in Betracht: entweder kann das Hydroxylwasserstoffatom (IX) oder das daneben stehende Wasserstoffatom (X) unter Enolisierung durch Metall ersetzt sein. Die einbasische Natur der Dialursäuren spricht für Formel IX.

IX.



X.



Uramile.

Die saure Natur der Methylenwasserstoffe wird in den Barbitursäuren durch Ersatz des einen durch die Aminogruppe stark abgeschwächt. So erklärt sich die sehr geringe Acidität der *Uramile*. Matignon[1]) stellte fest, daß beim Mischen 1 Mol. Uramil mit 3 Mol. Kaliumhydroxyd bei 10° nur 1,6 cal. Wärme abgegeben werden. In den Salzen des Uramils mit Alkalimetallen ist das eine oder beide am Stickstoff stehende Wasserstoffatome ersetzt, da, wie Piloty und Finckh[2]) feststellten, das Dikaliumsalz mit Jodmethyl 1,3-Dimethyluramil liefert. Durch Wasser wird das Dikaliumsalz hydrolytisch gespalten.

Auch durch Einwirkung von 50prozentiger Kalilauge auf Uramil konnte, wie Hr. Dr. Strufe feststellte, kein Trikaliumsalz, sondern nur das *Dikaliumsalz* erhalten werden. Aus einer Lösung von 1 g reinem Uramil in etwa 10 ccm 50prozentiger wäßriger Kalilauge schieden sich auf Zusatz von Methylalkohol 1,4 g Dikaliumsalz ab (ber. 1,8 g).

0,2259 g gaben 0,1540 K_2SO_4.

	Ber. für $C_4H_3O_3N_3K_2, 2H_2O$	Gef.
K	30,6	30,6

Daß das Uramil bei der Salzbildung nicht zersetzt wurde, ergab sich daraus, daß bei Fällung einer konz.

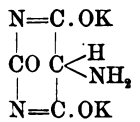
[1]) C. Matignon, Ann. chim. phys. [6] 28, 307—308 (1893)

[2]) O. Piloty u. C. Finckh, diese Annalen 333, 73 (1904).

Digitized by Google

wäßrigen Lösung von 1 g Uramildikaliumsalz mit konz. Salzsäure 0,4 g Uramil zurückerhalten wurden; ber. 0,6 g.

Aus der Tatsache, daß im Uramildikaliumsalze das in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom nicht mehr durch Metall ersetzt werden kann, könnte man folgern, daß die zwei Kaliumatome nicht am Stickstoff stehen, sondern, wie folgende Formel zeigt, am Sauerstoff:



Indessen fehlt zurzeit jeder Beweis für eine solche Formulierung; vielleicht liefert ihn ein eingehendes Studium der Salzbildung bei Harnsäurederivaten.

Aber auch das am Kohlenstoff 5 der Uramile befindliche Wasserstoffatom ist sauer. Hr. Dr. K. Strufe konnte das durch Herstellung eines Monokaliumsalzes von *1,3-Dimethyluramil* (XI) zeigen.

1 g 1,3-Dimethyluramil wurde in möglichst wenig 50 prozentiger Kalilauge gelöst. Auf Zugabe von entwässertem Alkohol schied sich das Kaliumsalz in Gestalt sechsseitiger Tafeln aus. Ausbeute 0,8 g; ber. 1,2 g.

0,2137 g gaben 0,0896 K_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_8O_3N_3K$	Gef.
K	18,7	18,8

Aus konz. Natriumcarbonatlösung machte 1,3-Dimethyluramil keine Kohlensäure frei; auch konnte ein Ammoniumsalz nicht hergestellt werden. Aus seiner Lösung in Kalilauge wird es durch Kohlendioxyd gefällt. Der Stoff hat also nur sehr schwach saure Eigenschaften.

Ganz entsprechend lieferte *1-Methyluramil* ein Dikaliumsalz.[1]) 1 g reines 1-Methyluramil löste sich in 5 ccm 50 prozentiger Kalilauge zu einer tiefvioletten Lösung, deren Farbe sich bald aufhellte. Auf Zugabe von 50 ccm entwässertem Alkohol schieden sich feine, seideglänzende Prismen ab. Nach Absaugen wurde mit

[1]) Nach Versuchen von Dr. J. Kartte.

Digitized by Google

viel Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; dabei färbte sich das Salz schwach violett. Ausbeute 1,1 g; ber. 1,3 g.

0,2006 g gaben 0,1438 K_2SO_4.

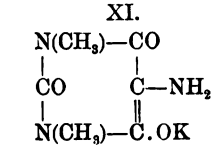
	Ber. für $C_6H_5O_3N_3K_2$	Gef.
K	33,5	32,2

Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung wurde Methyluramil in guter Ausbeute zurückerhalten.

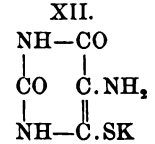
Insgesamt lehren die Versuche mit Uramilen, daß der Iminowasserstoff — unter dem Einflusse der zwei benachbarten CO[1]) — stärker sauer ist als der am Kohlenstoff in Stellung 5 stehende Wasserstoff, also zunächst durch Metall ersetzt wird. Nur wenn er fehlt, tritt die geringe Acidität des letzteren in Wirksamkeit.

Dem Uramil entspricht vollkommen das *4-Thiouramil*[2]) und das *1,3-Dimethylthiouramil*[3]) Nur sind sie *starke*, einbasische Säuren, die sich glatt in verdünnten Laugen lösen. Vom Thiouramil ist ein Monokalium- (XII), Mononatrium- und Monoammoniumsalz hergestellt worden; und durch Überführung in einen Thioäther ist bewiesen worden, daß das Metall seinen Platz am Schwefel hat. Hier ist also ein exakter Beweis für die Enolformel geliefert. Wie auch sonst ist bei den Thiouramilen das Sulfhydryl viel stärker sauer als das Hydroxyl der Uramile; die Beständigkeit des Ammoniumsalzes, das aus Wasser ohne hydrolytische Spaltung um krystallisiert oder bei 100° entwässert werden konnte, belegt das; das Ammoniumsalz des Dimethylthiouramils beginnt erst beim Kochen seiner wäßrigen Lösung Ammoniak zu verlieren.

XI.



XII.



[1]) H. Biltz, diese Annalen **391**, 231 (1912).

[2]) E. Fischer und L. Ach, diese Annalen **288**, 157 (1895). H. Weidel u. L. Niemilowicz, Monatsh. **16**, 721 (1895).

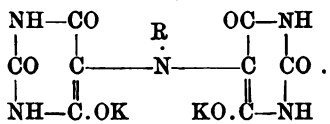
[3]) E. Fischer u. L. Ach, diese Annalen **288**, 174 (1895).

Digitized by Google

Das in der vorigen und vorvorhergehenden Arbeit geschilderte Entstehen von *Benzenylderivaten aus Uramilen* findet eine glatte Formulierung, wenn die Enolformel der Uramile benutzt wird.

Der einbasischen Natur der Uramile entspricht die zweibasische der Dibarbiturylalkamine[1]), deren Salze wohl wie folgt (XIII) zu formulieren sind:

XIII.

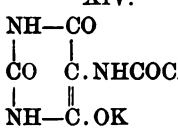


Acylierte Uramile und Thionursäuren.

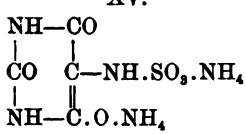
Sehr interessant ist, daß die im vorstehenden belegte Abschwächung, die die saure Natur der Barbitursäuren durch Eintritt von Amino in Stellung 5 erfährt, ausgeglichen werden kann durch Eintritt sauerer Gruppen, wie Acyl, Carboxyl, Sulfo in die Aminogruppe. Dabei findet vielfach nicht nur Kompensation statt, sondern es können auch stärkere Säuren entstehen, als die Barbitursäuren sind.

Als Beispiel eines acylierten Uramils sei *7-Acetyluramil*[2]) genannt. Es zersetzt Carbonate, dargestellt wurde ein Monokalium (XIV) und ein Monoammoniumsalz, das sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren ließ.

XIV.



XV.



Die in der drittvorhergehenden Arbeit genauer beschriebenen Dimethyluramil-7-carbonsäureester (I) haben sich als starke, einbasische Säuren erwiesen. Sie beanspruchen ein besonderes Interesse wegen ihrer Analogie

[1]) R. Möhlau u. H. Litter, Journ. prakt. Chem. [2] **73**, 472 (1906).

[2]) O. Piloty u. C. Finckh, diese Annalen **333**, 86 (1904).

Digitized by Google

zu den *Thionursäuren*, die bekanntlich zweibasisch sind. Die Formel des wasserbeständigen Diammoniumsalzes der gewöhnlichen Thionursäure ist unter Nr. XV gegeben. Weitere Salze der zweibasischen Thionursäure und auch saure Salze, die Metall zweifellos an der Sulfogruppe tragen, sind von Matignon[1]) beschrieben worden.

Beweisend für die eben gegebene Formel des thionursauren Diammoniumsalzes sind die Salze der 1,3-Dimethylthionursäure, da sie außer dem Wasserstoffatome der Sulfogruppe nur noch das eine am Kohlenstoffatome 5 stehende Wasserstoffatom ersetzbar haben. W. Techow[2]) beschrieb ein Bariumsalz $C_6H_7O_6N_3SBa$, das sich von der zweibasischen Säure ableitet, konnte aber nur ein Monoammoniumsalz $C_6H_8O_6N_3S.NH_4$ erhalten. Hr. Dr. K. Strufe hat das Ammoniumsalz auf meine Veranlassung nach Techows Vorschrift dargestellt, dabei aber ein Diammoniumsalz erhalten. Thionursäure und Dimethylthionursäure verhalten sich bei der Salzbildung also gleich.

Ammoniumsalz der 1,3-Dimethylthionursäure.

Das Salz wurde nach Techows Vorschrift aus reinem Dimethylalloxan und Ammoniumsulfit hergestellt und mehrfach aus Wasser krystallisiert. Es kamen glänzende Nadeln. Vor der Analyse wurde über Chlorcalcium getrocknet.

0,1544 g gaben 0,1268 CO_2 und 0,0853 H_2O.
0,2111 g „ 42,1 ccm Stickgas bei 17° u. 750.5 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{15}O_6N_5S + 2H_2O$		Gef.
C	22,4	22,4
H	6,0	6,2
N	21,8	21,8

Das Krystallwasser entwich bei zweistündigem Erhitzen auf 105°. Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

[1]) C. Matignon, Ann. chim. phys. [6] 28, 308ff. (1893).
[2]) W. Techow, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3086 (1894).

Digitized by Google

0,1562 g gaben 0,1433 CO_2 und 0,0783 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{15}O_6N_5S$	Gef.
C	25,2	25,0
H	5,3	5,6

Da bei dieser verhältnismäßig energischen Behandlung kein Ammoniak abspaltete, so ist die 1,3-Dimethylthionursäure als starke zweibasische Säure anzusprechen.

Im Anschlusse wurde von Hrn. Dr. J. Kartte das Ammoniumsalz der Monomethylthionursäure dargestellt.

Diammoniumsalz der 1-Methylthionursäure.

10 g Methylalloxanmonohydrat wurden mit 30 g eines Breies von Ammoniumsulfit, der durch Sättigen von konz. Ammoniaklösung mit Schwefeldioxyd, Versetzen mit gleichviel derselben Ammoniaklösung und Neutralisieren mit Kohlendioxyd erhalten war, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Erkalten wurde der dicke Krystallbrei abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser von Ammoniumsulfit befreit. Ausbeute 9 g. Schmale lange Prismen, die sich beim Erhitzen dunkler färbten, aber keinen Schmelzpunkt zeigten. Das Salz löste sich in Wasser sehr leicht; in Alkohol löste es sich nicht. Beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure oder Kaliumhydroxyd rötete es sich allmählich schwach.

0,1544 g gaben 0,1238 CO_2 und 0,0700 H_2O.
0,0936 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_{13}O_6N_5S$	Gef.
C	22,1	21,9
H	4,8	5,1
N	25,8	26,0

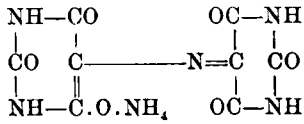
Purpursäuren usw.

Wie die eben genannten „sauren" Substituenten an der Aminogruppe des Uramils wirkt der mit Doppelbindung gebundene Alloxanrest in den Murexiden[1]) (XVI).

[1]) O. Piloty, diese Annalen **333**, 53 (1904). M. Slimmer u. J. Stieglitz, Am. chem. Journ. **31**, 661 (1904). — R. Möhlau, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2690 (1904).

Digitized by Google

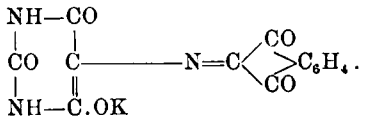
XVI.



Nach Messungen von Hantzsch und Robinson[1]) ist die Purpursäure eine starke Säure mit der Konstante 100 k = 0,0158; sie übertrifft die Barbitursäure.

Analog ist das von Ruhemann[2]) untersuchte Diketohydrindylidenuramil, das als braunes Kaliumsalz (XVII) beständig ist.

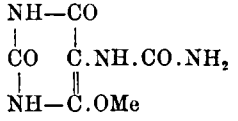
XVII.



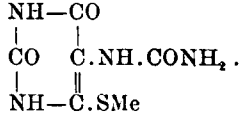
Pseudoharnsäuren.

Es reihen sich die *Pseudoharnsäuren* an, die starke einbasische Säuren sind. Von der Pseudoharnsäure selbst stellte v. Baeyer[3]) Salze mit Kalium, Natrium und Barium her, die durch Essigsäure nicht zerlegt werden, und in denen die Säure einbasisch wirkte. Ich formuliere (XVIII):

XVIII.



XIX.



Ebenfalls von der Enolform leiten sich die Salze der 1,3-Dimethylpseudoharnsäure ab, die Techow[4]) näher untersuchte. Auch sie ist eine starke einbasische Säure, die Acetate zerlegt; ein mit 1 Mol. Wasser krystallisierendes Monokaliumsalz und ein mit 2 Mol. Wasser

[1]) A. Hantzsch u. R. Robinson, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 94 (1910).

[2]) S. Ruhemann, Journ. chem. Soc. **99**, 1486 (1911).

[3]) A. v. Baeyer, diese Annalen **127**, 7 ff. (1863).

[4]) W. Techow, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3088 (1894).

Digitized by Google

sich ausscheidendes, entsprechendes Kupfersalz wurden analysiert. Da der Wasserstoff offener Harnstoffreste nicht durch Metall ersetzbar ist, kommt für die Salzbildung hier nur das enolisierbare Wasserstoffatom in Stellung 5 in Frage.

Analog verhält sich *Thiopseudoharnsäure*[1]), deren Salze (XIX) ebenfalls nicht durch Essigsäure zu spalten sind. Analysen ihrer Salze liegen nicht vor.

Es wurde aber ein ihnen entsprechender Methylester hergestellt, in dem Methyl am Schwefel haftet. Dieser Methylester besitzt nicht mehr die stark saure Natur der freien Säure: die von ihm sich ableitenden Salze werden durch Essigsäure gespalten. In ihnen hat Metall ersichtlich Wasserstoff an den in Stellung 1 oder 3 stehenden Stickstoffatomen — vgl. S. 193 dieser Arbeit — ersetzt.

VI. Uramilcarbonsäureester und 1-Methyluramilcarbonsäureester;

von *Heinrich Biltz.*

(Nach Versuchen von Hrn. Dr. *Josef Kartte* und Hrn. Dr. *K. Strufe.*)[2])

Der in einer der vorhergehenden Arbeiten beschriebene Abbau des Theophyllins hatte zu 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureestern und zu Alkoxylderivaten von ihnen geführt. Da diese Stoffe sich auch synthetisch aus 1,3-Dimethyluramil gewinnen ließen, lag es nahe, entsprechende Derivate von *Uramil* und *Monomethyluramil* herzustellen.

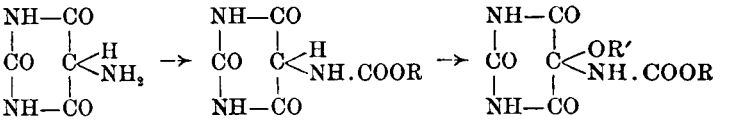
---

[1]) E. Fischer u. L. Ach, diese Annalen 288, 171 (1895).

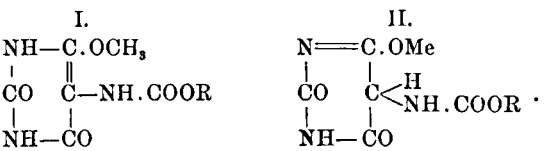
[2]) Die von Hrn. Dr. Strufe untersuchten Stoffe sind im experimentellen Teile besonders bezeichnet.

Digitized by Google

Uramil gab mit Chlorameisensäureestern in Gegenwart wäßriger Laugen glatt die *Uramil-7-carbonsäureester*, die sich mit Alkoholen und Chlor in *5-Alkoxyuramil-7-carbonsäureester* überführen ließen:



Die Uramilcarbonsäureester zeigten stark saure Natur; das Ammoniumsalz neigte nur minimal zur Hydrolyse. Interessant, weil abweichend von dem entsprechenden Salz der Dimethylreihe, verhielt sich das Silbersalz Jodmethyl gegenüber; es lieferte dabei einen *Methyläther*, der sich schon bei Zimmertemperatur durch Ammoniaklösung verseifen ließ, wobei der Uramilcarbonsäurealkylester zurückerhalten wurde. Das Methyl muß also an *Sauerstoff* gebunden sein. Bestätigung fand dieser Schluß in dem Resultate der *Reduktion* mit Jodwasserstoff, die gewöhnliches, d. h. nicht methyliertes Uramil lieferte. Hieraus ergibt sich die folgende Konstitutionsformel (I) für den Äther:



Die Salze der Uramilcarbonsäureester werden sich entsprechend ebenfalls von der Enolform ableiten, die bei den Salzen der 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureester ausschließlich in Betracht kommt. Da diese letzteren sich aber gegen Jodmethyl anders verhalten, käme für die Salze der Uramilcarbonsäureester auch die Formel (II) in Frage: gegen sie spricht der Umstand, daß das in Stellung 5 stehende Wasserstoffatom regelmäßig reaktionsfähiger ist als die an Stickstoff stehenden. Deshalb möchte ich für die Salze die Formel I bevorzugen, und als Grund für das verschiedene Verhalten der Salze der

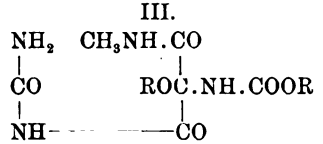
Digitized by Google

Dimethyluramilcarbonsäureester einerseits, andererseits der Uramilcarbonsäureester Einflüsse annehmen, die jedenfalls durch eine Veränderung in der Stärke der Bindungskräfte durch die am Stickstoff stehenden Methyle bedingt sind.

Monomethyluramilcarbonsäureester und ihre Alkoxyderivate entsprechen vollkommen den eben besprochenen Stoffen.

Interessant ist das Verhalten der neuen Alkoxylderivate gegen *Ammoniak* und *Amine*. Die 5-Alkoxyuramilcarbonsäureester geben hierbei salzartige Verbindungen, die durch Säuren glatt in ihre Komponenten gespalten werden. Ammoniak oder Amine steht in ihnen jedenfalls am Stickstoff in Stellung 1. Nur scheinbar gleich verhalten sich die 5-Alkoxy-1-methyluramilcarbonsäureester. Sie nehmen ebenfalls nur 1 Mol. Ammoniak oder Amin auf, geben sie aber unter dem Einflusse von Säuren nicht wieder ab. Also ist keine Salzbildung erfolgt; sondern Ammoniak oder Amin ist unter fester Bindung in die Molekel eingetreten. Das zeigt sich auch darin, daß aus den Ammoniakverbindungen durch Natronlauge Ammoniak nicht wieder abgespalten werden kann. Vielmehr tritt *Methylamin* aus. Daraus ist zu schließen, daß das Ringsystem geöffnet wurde, was in folgender Formel III eines Ammoniak-Anlagerungsproduktes zum Ausdruck kommt:

III.



Diese Formel macht das eben erwähnte Entstehen von Methylamin verständlich, das in ihr säureamidartig gebunden erscheint. Und ferner, daß mit Bariumhydroxyd unter weitgehender Aufspaltung *Mesoxalsäure* herausgelöst wird, die als Phenylhydrazon leicht isoliert und nachgewiesen werden kann. Diese Formel III entspricht voll-

Digitized by Google

kommen dem in der viertvorhergehenden Arbeit über den „Abbau des Theophyllins“ angenommenen und dort formulierten „Zwischenprodukte“. Ein Unterschied im Verhalten liegt nur insofern vor, als dort das Zwischenprodukt unbeständig ist und unter Abspaltung von Alkohol ein Hydantoinringsystem bildet, während es uns hier auf keine Weise gelungen ist, Entsprechendes zu erzielen. Ich zweifle nicht daran, daß auch hier Unterschiede in der Stärke der Bindungen, die durch die Substituenten verursacht sind, in erster Linie der Grund für das verschiedene Verhalten sind.

Experimentelles.

Uramil-7-carbonsäurealkylester.

Uramil-7-carbonsäureäthylester.

Eine bei Zimmertemperatur bereitete, violettfarbige Lösung von 5 g Uramil in 53 ccm 2n-Natronlauge (3 Mol.) wurde unter starkem Schütteln nach und nach mit 6 g Chlorameisensäureäthylester (3,5 g = 1 Mol.) versetzt. Nach etwa einer Stunde wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei das bereits ausgeschiedene Natriumsalz vom Uramilcarbonsäureäthylester in Lösung ging. Bald begann sich der freie Uramilcarbonsäureester abzuscheiden; er wurde nach zweistündigem Stehen der Lösung in Eis abgesaugt. Ausbeute 7 g; ber. 7,5 g. Krystallisation aus der 40fachen Gewichtsmenge heißen Wassers lieferte lange, schmale Prismen, die oft zu Pyramiden endigten. Schmelzpunkt 228° (k. Th.).

0,1731 g gaben 0,2456 CO_2 und 0,0695 H_2O.

	Ber. für $C_7H_9O_5N_3$	Gef.
C	39,1	38,7
H	4,2	4,5

Der Stoff löste sich mäßig in Wasser (Löslichkeit 2,5 bei Siedehitze) und Alkohol; noch weniger in Eisessig, Aceton, Essigsäureanhydrid, Benzol; und kaum oder gar nicht in Essigester, Chloroform, Äther.

Kaliumsalz. Eine Lösung von 0,5 g Uramilcarbon-

Digitized by Google

säureäthylester in 40 ccm entwässertem Alkohol wurde mit 2 ccm 50 prozentiger Kalilauge versetzt. Das sich als feines Pulver ausscheidende Kaliumsalz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 0,5 g.

0,2065 g gaben 0,0737 K_2SO_4.

	Ber. für $C_7H_8O_5N_3K$	Gef.
K	15,4	16,0

Ammoniumsalz. Eine Lösung von 1 g Uramilcarbonsäureester in etwa 20 ccm konz. Ammoniaklösung wurde auf etwa ein Drittel eingekocht. Beim Erkalten krystallisierten 0,9 g Ammoniumsalz in feinen, seideglänzenden Prismen aus. Es ließ sich aus Wasser umkrystallisieren, ohne Veränderung zu erfahren. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzte es sich bei etwa 290—300° vollkommen unter Verkohlung.

0,1524 g gaben 32,15 ccm Stickgas bei 22° u. 763 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{12}O_5N_4$	Gef.
N	24,1	24,0

Beim Kochen einer wäßrigen Lösung des Salzes entwich kein Ammoniak; erst nach halbstündigem Kochen und starkem Einengen der Lösung ließ sich im Destillate eine Spur Ammoniak nachweisen: ein Zeichen für die recht stark saure Natur des Uramilcarbonsäureesters.

Methylammoniumsalz. Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Uramilcarbonsäureester in 80 ccm absolutem Alkohol mit 2 g 33 prozentiger alkoholischer Methylaminlösung schied sich das Salz in Gestalt sehr feiner Kryställchen ab. Ausbeute 1 g. Es wurde mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,1101 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{14}O_5N_4$	Gef.
N	22,8	23,5

Silbersalz. Bei Zimmertemperatur wurde eine Lösung von 1 g Ammoniumsalz in 10 ccm Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Silbernitrat versetzt. Bald begann sich das Silbersalz als weiße, käsige Masse abzuscheiden. Nach einiger Zeit und Zugabe von etwas

Digitized by Google

Alkohol wurde abgesaugt, mit verdünntem Alkohol, entwässertem Alkohol und Äther gewaschen und bei Lichtabschluß im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,1 g.

0,1952 g gaben 0,0655 Ag.

	Ber. für $C_7H_9O_5N_3Ag$	Gef.
Ag	33,5	33,6

Reduktion mit Jodwasserstoff.

2 g Uramil-7-carbonsäureäthylester wurden mit 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,96 unter gelegentlicher Zugabe eines Körnchens Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Aus dem Rückstande schieden sich schöne Rhomboeder von *jodwasserstoffsaurem Uramil* ab, die sich nach Zugabe von Alkohol oder Wasser zersetzten. Durch Absaugen wurde 1,2 g *Uramil* erhalten; ber. 1,3 g. Zers. oberhalb 300°. Die Spaltung des jodwasserstoffsauren Uramils durch Wasser konnte besonders gut unter dem Mikroskope beobachtet werden.

Methyläther des Uramilcarbonsäureäthylesters.

5 g Silbersalz des Uramilcarbonsäureäthylesters wurden mit 20 g Jodmethyl 4 Stunden im Rohre auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Wegdunsten des Jodmethyl-Überschusses wurde der Rückstand mehrfach mit Alkohol ausgekocht, und die Filtrate eingeengt. Beim Stehen im Vakuumexsiccator schieden sich reichlich Kryställchen ab, die durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol gereinigt wurden. Lanzettliche Blättchen; Schmelzp. 224° (k. Th.). Ausbeute 2,8 g; ber. 3,5 g.

0,1488 g gaben 0,2270 CO_2 und 0,0681 H_2O.
0,1463 g „ 0,2244 CO_2 „ 0,0650 H_2O.
0,0876 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 20° u. 764 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}O_5N_3$	Gef.	
C	41,9	41,6	41,8
H	4,8	5,1	5,0
N	18,3	18,5	—

Digitized by Google

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser; weniger in Alkohol, Aceton, Essigsäureanhydrid; kaum oder gar nicht in Essigester, Chloroform, Äther.

Verseifung des Äthers. 0,5 g Pulver des eben beschriebenen Methyläthers lösten sich schon bei Zimmertemperatur langsam in 5 ccm konz. Ammoniaklösung zu einer fast farblosen Lösung. Beim Einengen im Vakuumexsiccator schieden sich 0,5 g *Ammoniumsalz* des *Uramilcarbonsäureäthylesters* aus. Durch Spaltung mit Salzsäure wurden aus ihm 0,4 g Uramilcarbonsäureäthylester erhalten, der in den oben beschriebenen Krystallen sich ausschied und bei 228° (k. Th.) schmolz. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate.

Reduktion. 0,5 g Methyläther wurden mit 5 g rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade reduziert. Nach Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck und Versetzen des Rückstandes mit Wasser schieden sich 0,25 g *Uramil* (ber. 0,3 g) aus. Es wurde durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Es zersetzte sich oberhalb 300°. Die Analyse zeigte, daß gewöhnliches, nicht methyliertes Uramil vorlag.

0,0766 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 22° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_5O_3N_3$	Gef.
N	29,4	29,1

Uramil-7-carbonsäuremethylester.

Der Methylester wurde aus 5 g Uramil, 53 ccm 2n-Natronlauge und 5 g Chlorameisensäuremethylester in derselben Weise erhalten wie der Äthylester. Aus der 15fachen Gewichtsmenge Wasser ließ er sich umkrystallisieren, wobei lange schmale Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche erhalten wurden. Ausbeute 6,6 g; ber. 7,0 g. Schmelzp. 237—238° (k. Th.) unter geringer Zersetzung.

Digitized by Google

0,1874 g gaben 0,2465 CO_2 und 0,0612 H_2O.

	Ber. für $C_6H_7O_5N_3$	Gef.
C	35,8	35,9
H	3,5	3,7

Der Stoff löste sich mäßig leicht in Wasser (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 7); weniger in Alkohol und Methylalkohol; und nicht in Chlorofom, Äther.

Versuche, die Uramilcarbonsäureester in Pseudoharnsäure überzuführen.

Es gelang auf keine Weise, wie schon in der Einleitung angeführt worden ist, die Uramilcarbonsäureester in das entsprechende Säureamid, d. h. in Pseudoharnsäure, überzuführen. Die gleiche, sehr bemerkenswerte Beständigkeit der Estergruppe war schon bei den 1,3-Dimethyluramilcarbonsäureestern und bei den Hydroxonsäureestern[1]) zutage getreten. Sie überraschte, weil Allophansäureester $NH_2.CO.NH.COOR$ leicht verseift werden können. Unsere neueren Erfahrungen führen zu dem Schlusse, daß am Stickstoff stehendes Carboxyl wesentlich von einem am Kohlenstoff stehenden Carboxyl verschieden ist.

Mit wäßrigem wie mit alkoholischem Ammoniak gab Uramilcarbonsäureäthylester nur das Ammoniumsalz, auch wenn das Gemisch im Rohre auf 100° erhitzt wurde. Ebenso wirkte flüssiges Ammoniak bei Zimmertemperatur. Das Ammoniumsalz veränderte sich nicht, als es im Ammoniakstrome erhitzt wurde; erst oberhalb 280° begann Zersetzung und Dunkelfärbung: Pseudoharnsäure entstand dabei aber nicht. Ebensowenig, als ein inniges Gemisch von Uramilcarbonsäureester und Ammoniumcarbonat im weiten Probierrohre bis zum Wegsublimieren des letzteren erhitzt wurde; oder als Uramilcarbonsäureester mit Ammoniumacetat oder saurem Ammoniumoxalat verschmolzen wurde.

---

[1]) H. Biltz u. E. Giesler, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3421 (1913).

Digitized by Google

5-Alkoxyuramil-7-carbonsäureester.

5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester.

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes Chlor in ein Gemisch von 3 g gepulvertem Uramilcarbonsäureäthylester und 30 ccm absolutem Alkohol trat binnen 2 bis 3 Minuten Lösung ein; durch Kühlen mit Wasser wurde stärkere Erwärmung verhindert. Aus dem Filtrate kamen nach Einengen auf dem Wasserbade lange Prismen mit Endpyramiden. Ausbeute 3,2 g; ber. 3,6 g. Kristallisation aus Wasser lieferte prächtige, bis 1 cm lange Kristalle. Schmelzp. 198—199° (k. Th.) unter geringer Zersetzung.

0,1692 g gaben 0,2595 CO_2 und 0,0807 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,8
H	5,1	5,3

Der Stoff löste sich sehr leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Wasser, Aceton, Essigester; leicht in Eisessig, Essigsäureanhydrid; wenig in Chloroform, Toluol; und nicht in Äther.

Reduktion mit Jodwasserstoff. Das in Stellung 5 stehende Äthoxyl konnte durch vorsichtige Reduktion mit mäßig starker Jodwasserstoffsäure wieder herausgenommen werden. Aus 2 g 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester wurden so mit 10 g Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,5 etwa 1,4 g *Uramilcarbonsäureäthylester* vom Schmelzp. 228° erhalten. Energische Reduktion führt die Alkoxyuramilcarbonsäurealkylester, wie bei der folgenden Verbindung gezeigt wird, in *Uramil* über.

5-Methoxyuramilcarbonsäureäthylester.

In entsprechender Weise wurden aus 2 g Uramilcarbonsäureäthylester und 25 ccm Methylalkohol 2,2 g 5-Methoxyuramil-7-carbonsäureäthylester (ber. 2,3 g) erhalten. Aus Wasser kristallisierte er in schmalen Prismen mit mehreren schrägen Endflächen. Schmelzp. 210° (k. Th.) unter schwacher Zersetzung.

Digitized by Google

0,1737 g gaben 0,2488 CO_2 und 0,0717 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_6N_3$	Gef.
C	39,2	39,1
H	4,5	4,6

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Essigester; wenig in Chloroform, und nicht in Äther.

Reduktion mit Jodwasserstoff. 2 g wurden mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,96 unter Zusatz von etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade reduziert. Nach Eindampfen auf dem Wasserbade bei Unterdruck schied sich aus dem Rückstande auf Zusatz von Wasser 1,1 g *Uramil*, d. h. 85 Proz. der berechneten Menge, ab. Es wurde in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Schmelzp. etwa 310° (k. Th.).

0,0987 g gaben 25,1 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_5O_3N_3$	Gef.
N	29,4	29,1

5-Äthoxyuramilcarbonsäuremethylester.

Aus 2 g Uramilcarbonsäuremethylester und 30 g absolutem Alkohol wurden bei Einwirkung von Chlor 2,2 g 5-Äthoxyuramilcarbonsäuremethylester (ber. 2,45 g) erhalten. Das Rohprodukt lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser derbe Prismen, die in Pyramiden endigten. Schmelzp. 215° (k. Th.) fast ohne Zersetzung.

0,1473 g gaben 0,2122 CO_2 und 0,0629 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_6N_3$	Gef.
C	39,2	39,3
H	4,5	4,8

Der Stoff löste sich leicht in Äthylalkohol, Wasser (Löslichkeit bei Siedetemperatur etwa 7), Aceton; weniger in Eisessig, Essigester; und kaum in Chloroform, Äther.

5-Methoxyuramilcarbonsäuremethylester.

Aus 2 g Uramilcarbonsäuremethylester und 25 ccm Methylalkohol wurden bei Einwirkung von Chlor 2,1 g erhalten; ber. 2,4 g. Aus Wasser kristallisierten Rhomboeder, die oft verzwillingt waren. Schmelzp. 212° (k. Th.).

Digitized by Google

0,1648 g gaben 0,2198 CO_2 und 0,0619 H_2O.

	Ber. für $C_7H_9O_6N_3$	Gef.
C	36,4	36,4
H	3,9	4,2

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig; weniger in Aceton, Essigester; und nicht merklich in Chloroform, Äther.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die 5-Alkoxyuramil-7-carbonsäurealkylester.

Ammoniumsalz des 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylesters.

Beim Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von 5 g fein gepulvertem 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester und 50 ccm absoluten Äthylalkohol trat bei Zimmertemperatur in 1—2 Minuten Lösung ein. Die Lösung wurde zunächst auf freier Flamme stark eingekocht und dann im Vakuumexsikkator völlig eingeengt. Der Rückstand gab beim Umkristallisieren aus wenig Wasser Drusen von Prismen, die in spitze Pyramiden ausgingen. Schmelzp. 152—155° unscharf.

0,1641 g gaben 0,2369 CO_2 und 0,0895 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_6N_4$	Gef.
C	39,1	39,4
H	5,8	6,1

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Essigester; wenig in Benzol, Chloroform; und nicht in Äther.

Durch verdünnte Salzsäure wurden aus 0,5 g Ammoniumsalz 0,3 g 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester zurückerhalten.

Methylammoniumsalz des 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylesters.

Eine Lösung von 2 g 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester in 15 g absoluten Alkohol wurde mit 3 g alkoholischer 33 prozentiger Methylaminlösung versetzt. Bald begann Abscheidung eines feinkrystallinischen Pulvers. Ausbeute 1,9 g; ber. 2,2 g. Schmelzp. 155° unter beginnender Zersetzung und Bläschenbildung. Es gelang

Digitized by Google

nicht das Salz umzukrystallisieren, da es aus organischen Lösungsmitteln stets nur als Gallerte sich ausschied und aus wäßriger Lösung nur bei völligem Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe Masse erhalten wurde. Ebenso verhielt sich das im folgenden beschriebene Äthylammoniumsalz. Die Analyse eines Rohproduktes ergab:

0,1322 g gaben 0,1985 CO_2 und 0,0735 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_6N_4$	Gef.
C	41,4	40,6
H	6,3	6,2

Der Stoff löste sich leicht in Wasser; weniger in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform; und nicht in Benzol, Äther.

Spaltung von 0,5 g mit 5 ccm warmer Salzsäure gab 0,3 g 5-Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester, Schmelzp. 194°.

Ein in sechsseitigen Täfelchen krystallisierender Stoff vom Schmelzp. 185° wurde beim Erhitzen von Äthoxyuramilcarbonsäureäthylester mit alkoholischer Methylaminlösung im Wasserbade erhalten. Analysen mehrerer Präparate gaben im Mittel 42,5 Proz. C; 6,5 Proz. H; 28,7 Proz. N. Es gelang nicht den Stoff aufzuklären.

Äthylammoniumsalz des 5-Methoxyuramilcarbonsäureäthylesters.

Eine zimmerwarme Lösung von 2 g 5-Methoxyuramilcarbonsäureäthylester in etwa 15 ccm absolutem Alkohol erwärmte sich auf Zugabe von 2,5 ccm alkoholischer 33 prozentiger Äthylaminlösung ein wenig. Beim Stehen der Lösung im Vakuumexsiccator schied sich das Äthylammoniumsalz amorph ab. Ausbeute 1,6 g; ber. 2,3 g. Es ließ sich nicht krystallisieren.

0,1321 g gaben 0,1997 CO_2 und 0,0812 H_2O.
0,1361 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_6N_4$	Gef.
C	41,4	41,2
H	6,3	6,9
N	19,3	19,5

Digitized by Google

Der Stoff schmolz unter Blasenbildung bei 168—170°. Er löste sich leicht in Wasser, Eisessig; weniger in Alkohol, Essigester, Chloroform; und nicht in Benzol, Toluol, Petroläther, Äther.

Beim Auflösen von 0,3 g in 5 ccm warmer, verdünnter Salzsäure und Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator wurde 0,1 g 5-Methoxyuramilcarbonsäureäthylester, Schmelzp. 210°, zurückerhalten.

1-Methyluramil-7-carbonsäurealkylester.

1-Methyluramilcarbonsäureäthylester.

Eine Lösung von 5 g 1-Methyluramil in 33 ccm 2 n-Natronlauge wurde unter Schütteln nach und nach mit 6 g Chlorameisensäureäthylester versetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei das ausgeschiedene Natriumsalz in Lösung ging. Bald krystallisierte dann der Ester aus. Ausbeute 6,3 g; ber. 6,5 g. Er krystallisierte aus Wasser in undeutlich ausgebildeten Blättchen von rhombischem Umrisse, die bei 205° (k. Th.) schmolzen.

0,1533 g gaben 0,2400 CO_2 und 0,0673 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_5N_3$	Gef.
C	41,9	42,1
H	4,8	4,8

Der Stoff löste sich mäßig leicht in Wasser, Alkohol, Aceton; weniger in Essigester; und kaum in Chloroform, Benzol, Äther.

Ammoniumsalz. Eine Lösung von 1 g des Esters in konz. Ammoniaklösung wurde zunächst über freier Flamme eingekocht und dann im Vakuumexsiccator weiter stark eingeengt. Dabei schied sich 1,0 g Ammoniumsalz aus. Es krystallisierte aus Wasser in langen, schmalen Prismen, die bei 256° (k. Th.) unter Rötung und Blasenbildung schmolzen.

0,1052 g gaben 20,5 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{14}O_5N_4$	Gef.
N	22,8	22,9

Digitized by Google

Methylammoniumsalz. Eine Lösung von 0,5 g Methyluramilcarbonsäureäthylester in etwa 30 ccm absolutem Alkohol blieb nach Zugabe von 2 ccm alkoholischer 33 prozentiger Methylaminlösung 2 Tage im Kölbchen stehen. Dabei schieden sich 0,55 g Methylammoniumsalz in Gestalt rechteckiger Blättchen ab. Schmelzp. 240° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,0983 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{16}O_5N_4$	Gef.
N	21,7	21,8

Silbersalz. Unter Kühlung mit Eis wurde eine Lösung von 1 g des eben beschriebenen Ammoniumsalzes in 2 ccm Wasser mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 g Silbernitrat versetzt. Nach Zusatz von 30 ccm entwässertem Alkohol schied sich — namentlich nach Anreiben der Gefäßwandung — das Silbersalz als feines, weißes Pulver ab. Nach etwa 10 Minuten wurde es abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Es ist sehr empfindlich gegen Temperaturerhöhung, wobei es sich dunkel färbt.

0,2750 g gaben 0,0876 Ag.

	Ber. für $C_8H_{10}O_5N_3Ag$	Gef.
Ag	32,1	32,9

Methyläther des 1-Methyluramilcarbonsäureäthylesters.

7 g des eben beschriebenen Silbersalzes wurden mit 20 g Jodmethyl 7 Stunden im Rohre im Wasserbade erhitzt. Nach Verdampfen des Jodmethyl-Überschusses wurde der feste Rohrinhalt mehrfach mit Alkohol ausgekocht, und die Filtrate eingedunstet. Die hinterbleibende, 4,0 g wiegende Masse wurde aus wenig Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert, wobei farblose, kurze, derbe vierseitige Prismen entstanden, die bei 198° zu sintern begannen und bei 206° (k. Th.) unter Tiefrotfärbung schmolzen.

0,1765 g gaben 0,2869 CO_2 und 0,0889 H_2O.
0,0895 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{13}O_5N_3$	Gef.
C	44,4	44,3
H	5,4	5,6
N	17,3	17,3

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigester; weniger in Wasser, Chloroform; und nicht in Äther. Durch Erwärmen mit Ammoniak auf Wasserbadtemperatur konnte er nicht verseift werden.

Reduktion. Durch Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade wurde der Methyläther fast quantitativ in *1-Methyluramil* übergeführt. Schmelzp. 272° (k. Th.) unter völliger Zersetzung. Daraus folgt, daß das zweite Methyl nicht an den Stickstoff getreten ist.

1-Methyluramilcarbonsäuremethylester.

In der beschriebenen Weise wurden aus 5 g 1-Methyluramil und 5 g Chlorameisensäuremethylester mit 33 ccm 2n-Natronlauge 6,4 g Methyluramilcarbonsäuremethylester erhalten; ber. 6,8 g. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert: lange, schmale Blättchen; Schmelzp. 232° (k. Th.) unter geringer Zersetzung.

0,1744 g gaben 0,2505 CO_2 und 0,0698 H_2O.

	Ber. für $C_7H_9O_5N_3$	Gef.
C	39,1	39,2
H	4,2	4,5

Der Stoff löste sich ziemlich leicht in Wasser; weniger in Alkohol, Aceton, Essigester; kaum oder gar nicht in Benzol, Chloroform, Äther.

Ammoniumsalz. Aus 1 g des Methylesters wurden in der beschriebenen Weise 0,9 g Ammoniumsalz erhalten. Es krystallisierte aus Wasser in unregelmäßigen Blättchen von sechsseitigem Umrisse. Schmelzp. 255° (k. Th.) unter Aufschäumen und starker Rötung.

0,0976 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{12}O_5N_4$	Gef.
N	24,1	24,0

Digitized by Google

5-Alkoxy-1-methyluramil-7-carbonsäurealkylester.

5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester.

In ein Gemisch von 3 g fein gepulvertem Methyluramilcarbonsäureäthylester und 25 ccm absolutem Alkohol wurde so lange im kräftigen Strome Chlor eingeleitet, bis fast alles gelöst war. Nach Einengen auf dem Wasserbade gab das Filtrat beim Stehen im Exsiccator 3,5 g Äthoxyverbindung; ber. 3,6 g. Aus Wasser krystallisierte der Stoff in langen sechsseitigen Prismen mit schiefen Endflächen. Schmelzp. 146° (k. Th.) unter Rötung.

0,1820 g gaben 0,2938 CO_2 und 0,0928 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_6N_3$	Gef.
C	43,9	44,0
H	5,5	5,7

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton, Essigsäureanhydrid; weniger in Chloroform; und nicht in Äther.

5-Methoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester (Strufe).

Unter Umschwenken wurde in ein Gemisch von 5 g Methyluramilcarbonsäureäthylester und 40 ccm Methylalkohol Chlor geleitet, bis alles gelöst war. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf $^1/_4$ eingeengt und dann durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator weiter konzentriert. Dabei krystallisierten 5,2 g Methoxylverbindung (ber. 5,6 g) in großen derben, vierseitigen Prismen mit schrägen Endflächen aus. Das Rohprodukt wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 130°; klare Schmelze.

0,1328 g gaben 0,2023 CO_2 und 0,0628 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,5
H	5,1	5,3

5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäuremethylester (Strufe).

Dieser dem vorigen isomere Stoff wurde in entsprechender Weise aus 5 g Methyluramilcarbonsäure-

Digitized by Google

methylester und Äthylalkohol erhalten. Ausbeute 5 g; ber. 6,1 g. Aus Alkohol krystallisierte er in Täfelchen von rhombischem Umrisse. Schmelzp. 185° (k. Th.) unter schwacher Rötung.

0,1405 g gaben 0,2155 CO_2 und 0,0654 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{13}O_6N_3$	Gef.
C	41,7	41,8
H	5,1	5,2

5-Methoxy-1-methyluramilcarbonsäuremethylester.

Diese Verbindung wurde in fast der berechneten Ausbeute beim Chlorieren eines Gemisches von 2 g Methyluramilcarbonsäuremethylester und 30 ccm Methylalkohol erhalten. Ausbeute 2,3 g. Aus Wasser kamen flächenreiche Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Schmelzp. 212° (k. Th.) unter schwacher Rötung.

0,1642 g gaben 0,2361 CO_2 und 0,0658 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{11}O_6N_3$	Gef.
C	39,2	39,2
H	4,5	4,5

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die 5-Alkoxy-1-methyluramil-7-carbonsäurealkylester.

α-Methylamino-γ-ureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäureäthylester (vgl. Formel III).

Eine bei Zimmertemperatur bereitete Lösung von 2 g 5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester in etwa 30 ccm konz. Ammoniaklösung wurde im Vakuumexsiccator fast zur Trockne eingeengt. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser wurden 1,9 g Krystalle erhalten, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren ließen: unregelmäßige Tafeln von sechsseitigem Umrisse. Schmelzpunkt 198° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1563 g gaben 0,2370 CO_2 und 0,0936 H_2O.
0,0976 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6N_4$	Gef.
C	41,4	41,4
H	6,3	6,7
N	19,3	19,7

Digitized by Google

Der Stoff löste sich mäßig leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester; und nicht in Benzol, Äther.

Die gleiche Verbindung entstand beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester mit Ammoniak und Einengen auf dem Wasserbade.

Interessant ist, daß die Verbindung bei 10 Minuten langem Kochen ihrer Lösung in starker Salzsäure nicht verändert wurde; beim Abkühlen krystallisierte sie unverändert aus. Wurde sie aber mit wenig starker Natronlauge befeuchtet, so entwich *Methylamin*, das an der Krystallform und dem optischen Verhalten seines platinchlorwassersauren Salzes erkannt und als frei von Ammoniak befunden wurde. Über die Erklärung dieser Tatsache ist in der Einleitung gehandelt.

α-Methylamino-γ-methylureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäureäthylester.

Eine Lösung von 2 g Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester in 25 ccm absolutem Alkohol wurde nach Zugabe von 4 ccm alkoholischer 33prozentiger Methylaminlösung im Exsiccator stark eingeengt. Die hinterbleibende, etwas klebrige Krystallmasse (2,1 g) gab beim Umkrystallisieren aus Wasser Täfelchen von sechsseitigem Umrisse. Schmelzp. 190° (k. Th.) unter Zersetzung. Durch kochende Salzsäure wurde der Stoff nicht verändert.

0,1542 g gaben 0,2453 CO_2 und 0,1000 H_2O.
0,0886 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_6N_4$	Gef.
C	43,4	43,4
H	6,6	7,3
N	18,4	18,6

Der Stoff löste sich leicht in Aceton; weniger in Wasser, Alkohol, Essigester, Chloroform; und nicht in Äther.

Digitized by Google

α-Methylamino-γ-ureido-β-methoxymalonylaminocarbonsäureäthylester. (Strufe).

Eine Lösung von 2 g Methoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester in etwa 30 ccm alkoholischer Ammoniaklösung wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet. Die hinterbleibende, klebrige Krystallmasse wurde mit wenig Wasser verrieben und abgesaugt. Sechsseitige Blättchen; Ausbeute 1 g; ber. 2,1 g. Schmelzp. 177°.

0,1223 g gaben 0,1746 CO_2 und 0,0664 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_6N_4$	Gef.
C	39,1	38,9
H	5,8	6,1

Der Stoff spaltete mit starker Natronlauge, namentlich bei schwachem Erwärmen, *Methylamin* ab, das als platinchlorwasserstoffsaures Salz nachgewiesen wurde. Ebenso verhielten sich andere, näherstehende Säureamide, wie Kaffursäure und Isokaffursäure.

α-Methylamino-γ-methylureido-β-methoxymalonylaminocarbonsäureäthylester (Strufe).

2 g fein gepulverter Methoxy-1-methyluramilcarbonsäureäthylester wurden unter Verreiben und schwachem Anwärmen in wenig alkoholischer 33prozentiger Methylaminlösung gelöst. Bald erstarrte die schwach rötliche Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Er wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol und dann reichlich mit Äther gewaschen. Ausbeute 1,4 g; ber. 2,2 g. Krystallisation aus Wasser gab lange rechteckige Tafeln, die bei 208° (k. Th.) unter Aufschäumen schmolzen.

0,1451 g gaben 0,2193 CO_2 und 0,0835 H_2O.
0,1448 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_6N_4$	Gef.
C	41,4	41,2
H	6,3	6,4
N	19,3	19,4

Der Stoff löste sich leicht in Chloroform, Eisessig, Alkohol; weniger in Wasser, Aceton, Essigester; und

Digitized by Google

nicht in Äther. Er konnte aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden, ohne Methylamin zu verlieren. Durch Erhitzen mit Bariumhydroxydlösung wurde er weitgehend gespalten; als Spaltungsprodukt wurde *Mesoxalsäure* in Gestalt ihres Phenylhydrazons nachgewiesen. Besondere Versuche, den Stoff zur Bildung eines Hydantoinringes zu veranlassen, führten nicht zum Ziele: so nicht fünfstündiges Kochen seiner Lösung in Eisessig, wobei die Hälfte unverändert zurückerhalten wurde. Auch nicht Reduktion mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade.

α-Methylamino-γ-methylureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäuremethylester (Strufe).

Dieser Stoff wurde aus 2 g 5-Äthoxy-1-methyluramilcarbonsäuremethylester und alkoholischer Methylaminlösung in der eben beschriebenen Weise hergestellt. Ausbeute 1,2 g; ber. 2,2 g. Blättchen von unregelmäßiger Gestalt, die bei 214° (k. Th.) unter schwacher Bräunung schmolzen.

0,1513 g gaben 0,2296 CO_2 und 0,0884 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_6N_4$	Gef.
C	41,4	41,4
H	6,3	6,5

Anschließend sei bemerkt, daß es nicht gelang, 1,7-Dimethyluramil mit Chlorameisensäureestern und Natronlauge in Reaktion zu bringen. Offenbar stört das in Stellung 7 stehende Methyl. Diese Versuche wurden von Hrn. Dr. Paul Damm ausgeführt.

Digitized by Google

Trichlormercuriacetaldehyd;

von *Heinrich Biltz* und *Kurt Reinkober*.
(Mitgeteilt von *Heinrich Biltz*).

[Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. März 1914.)

Vor mehr als zwanzig Jahren hatte Keiser[1]) gefunden, daß beim Einleiten von Acetylen in Mercurichloridlösung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein in Wasser unlöslicher, weißer Stoff entsteht, den er als Dichlormercuriacetylen ClHg.C:C.HgCl auffaßte. Le Comte[2]) machte die Beobachtung, daß dieser Stoff mit Natronlauge und Jod Jodoform liefert. Da nach der Keiserschen Formel dabei aber Dijodacetylen JC:CJ oder Tetrajodäthylen $J_2C:CJ_2$ zu erwarten war, der eine von uns sich aber gerade mit diesen Stoffen mehrfach eingehend befaßt hatte, nahmen H. Biltz und O. Mumm[3]) im Jahre 1904 die Untersuchung des „Dichlormercuriacetylens" auf und wiesen — so glaubten wir wenigstens — in eingehender Untersuchung nach, daß der Stoff als *Trichlormercuriacetaldehyd* $(ClHg)_3C.CHO$ aufzufassen ist.

Die Untersuchungen Manchots über Acetylenverbindungen haben neuerdings wieder zu dem Stoffe geführt, der in der Tat als Zwischenprodukt für die Bildung von Acetaldehyd aus Acetylen[4]) ein gewisses Interesse

---

[1]) F. H. Keiser, Am. chem. Journ. **15**, 537 (1893).

[2]) O. Le Comte, Chem. Zentr. 1902 II 1499.

[3]) H. Biltz u. O. Mumm, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4417 (1904), **38**, 133 (1905).

[4]) Im Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobsen, 2. Auflage, I[1] 708 (1907) ist bei der Darstellung der Aldehydbildung aus Acetylen die von K. A. Hofmann gegebene Erklärung, bei der als Zwischenprodukt ein Stoff $C_2Hg_3Cl_4$ angenommen wird, verwandt. Es wurde übersehen, daß H. Biltz und

Digitized by Google

besitzt. Das Resultat der Untersuchung liegt in einer Veröffentlichung von W. Manchot und J. Haas[1]) vor. Sie verwerfen die Trichlormercuriacetaldehyd-Formel und stellen statt ihrer die empirische Formel $C_2Hg.HgCl_2.HgCl.H_2O$ als wahrscheinlich auf; und zwar unter ausdrücklicher Verwerfung einer Konstitutionsformel.

Es seien einige Bemerkungen prinzipieller Art vorangeschickt. Die chemische Erkenntnis eines Stoffes führt je nach seiner Natur und der Intensität seiner Bearbeitung verschieden weit. Elementaranalyse und Molekelgewichtsbestimmung ergeben eine *Bruttoformel*, die als Ausdruck der Zusammensetzung von Wert ist. Eine nähere Untersuchung, sei sie synthetischer oder analytischer Art, zeigt in vielen Fällen, daß Teile des Stoffes in sich einen näheren Zusammenhang besitzen; so besagt die Formel $(C_6H_5)_3CH, C_6H_6$, daß eine in sich fest gebundene Molekel Triphenylmethan mit einer ebenfalls in sich festgebundenen Molekel Benzol vereinigt ist. Eine solche *Anlagerungsformel* klärt über den Aufbau des Stoffes mehr auf als die Bruttoformel. In zahlreichen Fällen ist es aber geglückt, so tief in den Aufbau der Molekel einzudringen, daß man die Bindung jedes einzelnen Atoms festlegen kann, was in einer *Konstitutionsformel* zum Ausdrucke kommt. *Sterische Formeln* geben schließlich die räumlichen Beziehungen wieder. Konstitutionsformeln und sterische Formeln sind das Resultat des tiefsten Eindringens in die Natur des Stoffes. Wenn irgend möglich, soll man bis zu ihnen vorschreiten. Da wir zur Zeit nicht imstande sind, den konstitutiven Aufbau einer Verbindung direkt zu sehen, sind wir auf Schlüsse angewiesen. Eine Konstitutionsformel erscheint

O. Mumm den Nachweis geliefert haben, daß ein solcher Stoff nicht existiert — auch K. A. Hofmann gab ihn auf, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 134 (1905) —, daß vielmehr der Trichlormercuriacetaldehyd in Wirklichkeit das Zwischenprodukt bei der Aldehydbildung ist.

[1]) W. Manchot u. J. Haas, diese Annalen **399**, 123 (1913).

Digitized by Google

begründet, wenn eine größere Reihe von Tatsachen, die an dem Stoffe beobachtet sind, in ihr ohne Ausnahme zum Ausdrucke kommt; wenn mit ihr Wesentliches über das Verhalten des Stoffes ausgesagt werden kann. Wenn das nicht möglich ist, muß man sich mit einer Brutto-, oder mit einer Anlagerungsformel begnügen. So vielfach in der unorganischen Chemie, wo die phantastischen Konstitutionsformeln von Silicaten und Salzen kondensierter Säuren allmählich verschwunden sind, und in den Blutlaugensalzen nur noch gelegentlich der alte Prussianring spukt. Ganz anders liegt die Sache aber in dem uns interessierenden Falle der Verbindung aus Acetylen und Mercurichloridlösung. Außer ihrer prozentischen Zusammensetzung ist eine größere Zahl von Umsetzungen bekannt, die, soweit sie aufgeklärt sind, eindeutig und ohne Ausnahme zu der Konstitution eines Trichlormercuriacetaldehyds führen. Hier ist also die Feststellung einer Konstitutionsformel berechtigt; es würde einen Rückschritt bedeuten, wollte man Manchot folgen und zu einer Anlagerungsformel zurückkehren.

Nun glauben Manchot und Haas allerdings Tatsachen gefunden zu haben, die sich mit unserer Formel nicht vereinen lassen. Zu einer Prüfung ihrer Angaben haben wir uns vereinigt.

Das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Mercurichloridlösung enthält nach der Trichlormercuriacetaldehydformel ausschließlich zweiwertiges Quecksilber. Nach den Beobachtungen von Manchot und Haas soll es im Gegensatze dazu auch *Quecksilber in der Oxydulform* enthalten, und zwar, weil es mit Natronlauge oder Ammoniaklösung sofort schwarz werde. Wir glauben, daß unsere Würzburger Kollegen einem Irrtume anheim gefallen sind. Wenn man nämlich den Stoff mit *Natronlauge* übergießt, so überzieht er sich im ersten Augenblicke ausschließlich mit einer *mattgelben Schicht von Mercurioxyd*. Nach etwa 5 Sekunden beginnt er sich oberflächlich schwach bräunlich zu tönen, wird nach 10—20 Sekunden

Digitized by Google

bräunlichgrau und nach rund 50 Sekunden grau. Wenn man nun mit einem Pistill verreibt, so sieht man wieder gelbe Partikelchen, da nach Entfernung der Deckschicht der frei gelegte Trichlormercuriacetaldehyd mit Natronlauge wieder gelbes Mercurioxyd liefert. Der Farbumschlag in Grauschwarz ist also *sekundärer* Natur, er erfolgt zweifellos unter dem reduzierenden Einflusse von Acetaldehyd, der bei der Umsetzung reichlich frei wird und schon an seinem Geruche zu erkennen ist. Besondere Versuche zeigten uns, daß Acetaldehyd auf Mercurioxyd in Gegenwart von 2n-Natronlauge reduzierend wirken kann. Wird etwa halb soviel Acetaldehyd als Lauge genommen, so erwärmt sich die Mischung auf 40—50°; sehr bald kommt eine dunkle Ausscheidung, und nach etwa $^1/_2$ Minute ist alles Mercurioxyd verschwunden, und statt seiner eine tiefgraue Ausscheidung, die Quecksilber enthält, entstanden. Es leuchtet ein, daß die gleiche Reaktion schon bei Zimmertemperatur erfolgen kann, wenn Aldehyd und Quecksilber aus *einer* Molekel entstehen.

Nef[1]) hat schon vor 16 Jahren die Einwirkung von Acetaldehyd auf Mercurioxyd in Gegenwart von Natriumcarbonatlösung studiert, wobei er einen Stoff $C_4H_6O_2Hg$ erhielt, den er für Mercuridivinylalkoholat $Hg(OCH:CH_2)_2$ erklärte; möglich wäre auch, wie nebenbei bemerkt sei, die Formel eines Mercuridiacetaldehyds $Hg(CH_2.CHO)_2$. Verwandte er statt Natriumcarbonatlösung aber Natronlauge, so erhielt er im Einklange mit unseren Beobachtungen minder reine, d. h. durch Reduktionsprodukte verunreinigte Präparate. Des weiteren stellte er fest, daß der Stoff $C_4H_6O_2Hg$ sich in Salzsäure größtenteils löst, während eine graue Masse von Mercurochlorid und fein verteiltem metallischen Quecksilber zurückbleibt; also ebenfalls eine Reduktion durch Acetaldehyd.

Die Einwirkung von *Ammoniak* auf Trichlormercuri-

[1]) J. U. Nef, diese Annalen 298, 316—318 (1897).

Digitized by Google

acetaldehyd erfolgt viel schneller. Abscheidung von Mercurioxyd ist nicht zu beobachten; sondern das Präparat wird fast momentan grau. Auch hier ist der Umsetzungsmechanismus kompliziert; denn bei Bewegen der Flüssigkeit, wodurch die obenauf liegende graue Masse weggeschwemmt wird, sieht man hellgelb-weißliche Teilchen, die wohl aus *Millons Base* bestehen. Im Einklange mit diesen Beobachtungen steht, daß auch Quecksilberoxyd mit Acetaldehyd und 2n-Ammoniaklösung schneller dunkelt als wenn Natronlauge verwandt wird. Wurde etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ so viel Acetaldehyd als Ammoniaklösung genommen, so war Erwärmung zu beobachten und nach 5—10 Sekunden starke Graufärbung. Wurde weniger Acetaldehyd verwandt, etwa $^1/_{10}$ so viel als Ammoniaklösung, so war die Erwärmung geringer oder sie blieb aus, und es dauerte einige Minuten, bis die Graufärbung auftrat. Wenn nur wenige Tropfen Acetaldehyd zugesetzt wurden, so blieb ein Teil des Quecksilberoxyds anscheinend unverändert oder ging in Millonsche Base über, während sich neben ihm in etwa 3—5 Minuten graue Umsetzungsprodukte ausschieden.

Aus all dem folgt, daß die Beobachtungen von Manchot und Haas ungenau gewesen sind, und daß ihre Schlüsse falsch waren, weil sie die reduzierende Wirkung des frei werdenden Acetaldehyds nicht in Betracht gezogen haben.

Noch auf eins sei hingewiesen. Wenn die Formel von Manchot und Haas zu recht bestände, hätte Mercuro- und Mercuriquecksilber im Verhältnis 1:2 frei werden müssen. Manchot und Haas haben offenbar keinen Versuch gemacht oder dabei Mißerfolg gehabt, dies Verhältnis experimentell festzulegen und damit ihre Formel zu erhärten, was sehr erwünscht gewesen wäre. Es ist nicht zu befürchten, daß die Fähigkeit von Mercurochlorid, beim Kochen mit Salzsäure langsam durch Oxydation im Mercurichlorid überzugehen, besonders störend gewesen wäre.

Digitized by Google

Eine Bestätigung für die Anwesenheit von einwertigem Quecksilber sehen Manchot und Haas in der Beobachtung, daß der *Stoff sich in kochender verdünnter Salzsäure nur zum Teil löst*, während eine Mercuriverbindung völlig in Lösung gehen müßte. Die Beobachtung ist richtig. Auch wir fanden, daß bei einem 1—2 Minuten dauernden Kochen des Stoffs mit 2n, oder halb- oder viertel-konz. Salzsäure ein geringer Teil zurückbleibt, der erst bei $^1/_4$—$^1/_2$ stündigem Kochen in Lösung geht und der entsprechend den Angaben von Manchot und Haas mit Natronlauge oder Ammoniaklösung grauschwarz wird. Mercurochlorid selbst, wie man nach ihrer Formel erwarten sollte, liegt aber nicht vor, da der Rückstand sich in seinem Aussehen von diesem völlig unterscheidet: er ist flockig und sattgelb. Doch soll nicht bezweifelt werden, daß er einwertiges Quecksilber enthält. Das kann aber nicht überraschen: der Lösungsvorgang findet in reduzierendem Medium statt. Versuche lehrten uns, daß $^1/_{10}$ molare oder kalt gesättigte Mercurichloridlösungen mit Acetaldehyd langsam eine weiße Fällung geben, die mit Natronlauge oder Ammoniaklösung schwarz wird und Mercuroverbindungen enthält, wenn nicht Mercurochlorid selbst ist.

Daß Trichlormercuriacetaldehyd sich bei längerem Kochen in Salzsäure völlig zu Mercurichlorid löst, ist bekannt; auch Biltz und Mumm beobachteten es und benutzten solche Lösungen zur quantitativen Bestimmung der Quecksilbers.

Eine dritte Beobachtung der Herren Manchot und Haas können wir ebenfalls bestätigen. Sie spricht aber ebenfalls nicht gegen unsere und für ihre Formel. Trichlormercuriacetaldehyd liefert bei Zerlegung mit *Ammoniumsulfid* ein wenig Acetylen. Wir bestimmten diese Menge — wenigstens der Größenordnung nach — quantitativ, indem wir durch ein Gemisch von 5 g Trichlormercuriacetaldehyd und 50 ccm gelber Ammoniumsulfid-

Digitized by Google

lösung langsam Luft leiteten. Der Luftstrom passierte dann eine Waschflasche mit basischer Bleiacetatlösung und eine zweite mit farbloser Cuproammoniaksalzlösung. In dieser schied sich 0,01 g Acetylenkupfer aus, das 0,0017 g Acetylen entspricht. Da die angewandte Menge Trichlormercuriacetaldehyd 0.16 g Acetylen liefern könnte, wurde nur etwa 1 Proz. der berechneten Menge wirklich gefaßt. Noch etwas weniger Acetylen entsteht bei Zersetzung von Trichlormercuriacetaldehyd mit n-Salzsäure oder mit Natriumthiosulfatlösung, welch letztere unter Schwarzfärbung lebhaft einwirkt. Wir erhielten aus 5 g je etwa 0,007 g Acetylenkupfer. Bei Zerlegung von Trichlormercuriacetaldehyd mit Natronlauge konnten wir kein Acetylen erkennen. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Bildung von Acetylen völlig hinter die von Acetaldehyd zurücktritt und als Beleg für die Anlagerungsformel von Manchot und Haas nicht verwandt werden kann. Erklärt kann sie durch die Annahme werden, daß ein kleiner Teil des Stoffes eine der Bildung entgegengesetzte Spaltung erleidet; oder dadurch, daß dem Stoffe ein wenig Mercuriacetylenid anhaftet. Für diese zweite Erklärung spricht eine weiter unten mitgeteilte Beobachtung.

Eine Stütze ihrer Formel sehen Manchot und Haas schließlich in der *Synthese*. Sie erhielten den Stoff — ebenso wie schon früher Plimpton und Travers[1]) — aus Acetylenquecksilber und Mercurichloridlösung. In ihren Schlüssen vermögen wir ihnen nicht zu folgen. Denn wenn aus diesen Stoffen ein Anlagerungsprodukt von Acetylenquecksilber, Mercurichlorid und *Mercurochlorid* entstehen soll, muß der Umsetzungsmechanismus kompliziert sein, etwa in der Weise, daß ein Teil Acetylenquecksilber zerfällt, um mit Mercurichlorid das nötige Mol. Mercurochlorid zu liefern. Das erscheint wenig

[1]) R. T. Plimpton u. M. W. Travers, Journ. chem. Soc. 65, 267 (1894).

Digitized by Google

glaubhaft. Auch ist die Bildung nicht quantitativ verfolgt, was vielleicht Aufklärung geschaffen hätte. Jedenfalls läßt sich diese Darstellung des Stoffs unter Annahme der Trichlormercuriacetaldehydformel so glatt erklären, daß eigentlich kein Zweifel entstehen sollte:

$$C_2Hg + 2HgCl_2 + H_2O = HOC.C(HgCl)_3 + HCl.$$

Das wäre das neue experimentelle Material, das Manchot und Haas gegen die Formel eines Trichlormercuriacetaldehyds ins Feld führen. Wir glauben im vorstehenden gezeigt zu haben, daß es in keiner Weise gegen die von uns verteidigte Formel spricht. Aber selbst wenn die eine oder die andere der von ihnen vorgeführten Beobachtungen sich besser mit ihrer als mit unserer Formel hätte vereinigen lassen — was nicht der Fall ist —, wäre es — so meinen wir — notwendig gewesen, auch die zahlreichen, eingehend untersuchten und ausführlich beschriebenen Tatsachen, die H. Biltz und O. Mumm für die Trichlormercuriacetaldehyd-Formel beigebracht haben, zu berücksichtigen. Wir können einen Ausdruck des Befremdens darüber nicht unterdrücken, daß sie nicht einmal den Versuch dazu gemacht haben. Wenn sie unsere Formel widerlegen wollten, so hätten sie unsere Beobachtungen als irrtümlich nachweisen oder unsere Schlüsse theoretisch widerlegen müssen. Das haben sie aber nicht getan, sondern nur auf Analogien zu mehr oder weniger fernstehenden Stoffen hingewiesen, die viel weniger genau bekannt sind als unser Trichlormercuriacetaldehyd.

Eine sehr wesentliche Stütze für die Trichlormercuriacetaldehydformel ist sein *Verhalten gegen Natriumhydroxydlösung und Jod.* Wie schon ausgeführt wurde, hat Le Comte zuerst festgestellt, daß dabei Jodoform entsteht, was mit der Formel eines Acetylenids völlig unverträglich ist. Die Acetylenverbindungen der edleren Metalle, wie Silber, Kupfer und Quecksilber setzen sich mit Jod — wie wir genau wissen — glatt zu Dijod-

Digitized by Google

acetylen und weiter zu Tetrajodäthylen um. Nie ist die Bildung von Jodoform aus einem Acetylenid oder aus Acetylen selbst beobachtet[1]) worden. Daß andererseits Acetaldehyd in Jodoform übergeführt werden kann, ist bekannt; und es ist verständlich, daß sein Trichlormercuriderivat sich ebenso verhält.

Wir haben die Umsetzung zwischen Trichlormercuriacetaldehyd, Jod und Natronlauge von neuem studiert und die Beobachtungen von Le Comte, von H. Biltz und Mumm bestätigen können. Ein Gemisch von 5 g Trichlormercuriacetaldehyd und 40 ccm 2n-Natronlauge wurde unter häufigem Schütteln nach und nach mit 5 g gepulvertem Jod versetzt. Bald schied sich Jodoform ab, das an seinem charakteristischen Geruche sicher zu erkennen war. Durch Ausziehen der Masse mit Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit starker Kaliumjodidlösung, wodurch Mercurijodid und Jod entfernt wurde, und Eindampfen wurde 0,8 g reines Jodoform erhalten. Die mit Äther ausgezogene Masse gab an siedendes Toluol keine Spur Tetrajodäthylen ab; auch das erhaltene Jodoform war davon frei. Bei Beginn des Eintragens von Jod ist schwach aber deutlich Dijodacetylen C_2J_2 zu riechen; sehr bald verschwindet dieser Geruch völlig und kommt auch nicht wieder. Da Dijodacetylen außerordentlich durchdringend riecht, handelt es sich hier nur um eine minimale Spur. Da der Geruch nach Dijodacetylen nur zu Beginn der Umsetzung zu beobachten ist, später aber nicht wieder, liegt die Vermutung

[1]) Die Angabe von Le Comte (Zentralbl. 1902 II, 1499), daß Acetylensilber und Acetylenkupfer mit Natronlauge und Jod Jodoform bilden, ist irrtümlich, wie wir feststellten. Vielmehr entsteht reichlich Dijodacetylen. Wir prüften darauf, ob ihm Jodoform beigemengt sei, in der Weise, daß wir das Gemisch des Acetylenids mit Natronlauge und überschüssigem Jod so lange stehen ließen, bis alles Dijodacetylen in geruchloses Tetrajodäthylen übergegangen war. Nach Bindung des freien Jods durch Natriumthiosulfat hätte sich Jodoform durch den Geruch oder durch Ausschütteln mit Äther nachweisen lassen müssen; was, wie gesagt, nicht der Fall war.

Digitized by Google

sehr nahe, daß dieser Stoff einer geringen Verunreinigung des benutzten Präparates seinen Ursprung verdankt, etwa von etwas Quecksilberacetylenid. Nach wie vor ist also in der Jodoformbildung eine wichtige Stütze unserer Formel zu erblicken.

Die Bildung von Jodoform aus Trichlormercuriacetaldehyd hängt natürlich aufs innigste mit der Fähigkeit des Stoffes, unter dem Einflusse von *Natronlauge* oder auch *Salzsäure* reichlich Acetaldehyd zu liefern, zusammen. Diese Tatsache ist bekannt und von uns erneut bestätigt worden. Andrerseits geben die Acetylenide von Silber, Kupfer und Quecksilber unter den gleichen Bedingungen nur Acetylen, was ebenfalls in neueren Versuchen Bestätigung fand.

Wir verwandten bei diesen Versuchen je rund 5 g des betreffenden Acetylenids und 100—200 ccm Natronlauge oder Salzsäure von annähernd Normalkonzentration und leiteten durch das Gemisch einen langsamen Strom Luft, der darauf ein Rohr mit Fuchsinschwefligsäure-Lösung durchstrich. Auch bei mehr als halbstündiger Versuchsdauer blieb diese Lösung völlig farblos, während nach Zugabe einiger Zehntelgramm Trichlormercuriacetaldehyd alsbald Rötung auftrat. Spuren Acetaldehyd werden, wie schon Plimpton und Travers festgestellt hatten, nur in dem einen Falle frei, daß Salzsäure auf Mercuriacetylenid zur Einwirkung kam. Die Erklärung für dies Verhalten liegt nahe. Schon Plimpton und Travers hatten gefunden, daß Mercuriacetylenid sich mit Mercurichlorid umsetzen kann; da nun Mercurichlorid bei Einwirkung von Salzsäure auf Mercuriacetylenid entsteht, sind die Bedingungen für die Umsetzung vorhanden: und der entstandene Trichlormercuriacetaldehyd setzt sich dann des weiteren mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Acetaldehyd in bekannter Weise um. Diese Erklärung wird bestens durch die Tatsache gestützt, daß Mercuriacetylenid mit Natronlauge keine Spur Acetaldehyd liefert.

Digitized by Google

Alle diese Tatsachen ergeben, daß ein tiefgreifender Unterschied zwischen den einfachen Acetyleniden des Kupfers, Silbers und Quecksilbers einerseits und andrerseits den komplizierten Stoffen besteht, die sich aus Mercurisalzen und Acetylen bilden. Schon Plimpton und Travers haben dies in ihrer ausführlichen Arbeit ausdrücklich hervorgehoben. Die Acetylenide liefern bei Zersetzung mit Säuren oder Alkalilaugen Acetylen und mit Natronlauge und Jod Dijodacetylen und Tetrajodäthylen; die letzteren aber Acetaldehyd und Jodoform.

Wie man bei dieser Lage der Dinge zu der Auffassung kommen kann, daß der aus Mercurichlorid und Acetylen entstehende Stoff Mercuriacetylenid enthalte, ist nicht zu verstehen.

Eine Kritik der Trichlormercuriacetaldehyd-Formel hätte sich des weiteren mit dem von H. Biltz und Mumm nachgewiesenen *Entstehen von Chloral*, das unter dem Einflusse von Chlorwasser erfolgt, abfinden müssen:

$$\begin{matrix} C(HgCl)_3 \\ \dot{} \\ HC{:}O \end{matrix} + 6\,Cl = \begin{matrix} CCl_3 \\ \dot{} \\ HC{:}O \end{matrix} + 3\,HgCl_2\,.$$

Die Bildung von Chloral wird durch die Formel von Manchot und Haas in keiner Weise erklärt. Eine Wiederholung der Versuche von H. Biltz und Mumm bestätigte die Bildung von Chloral. Ein Gemisch von Trichlormercuriacetaldehyd mit Chlorwasser wurde 5—10 Stunden geschüttelt und dann nach Bindung des freien Chlors destilliert, wobei der charakteristische Geruch von Chloral deutlich auftrat. Wurde das Destillat mit Magnesiumoxyd noch einmal destilliert, so ging Chloroform über, das ebenfalls durch den Geruch zu erkennen war und ferner durch die Isonitrilreaktion, die in der Weise angestellt wurde, daß das wäßrige Destillat mit einem Kubikzentimeter Anilin ausgeschüttelt und das Anilin-Chloroformgemisch mit etwas alkoholischer Kaliumhydroxydlösung erhitzt wurde. Zur Bestimmung des Chlorverbrauches wurden gewogene Proben Trichlormercuriacetaldehyd mit Chlorwasser bis zur Lösung geschüttelt, und

Digitized by Google

der Chlorüberschuß durch Zurücktitrieren bestimmt. Wir fanden annähernd einen Verbrauch von 6 At. Chlor, wie ihn schon die Versuche von H. Biltz und Mumm ergeben hatten. Doch waren die Werte nicht scharf, weil eine Oxydation des gebildeten Chlorals einsetzte, weshalb von der Wiedergabe der Zahlen abgesehen sei.

Nun zum letzten Punkte! Da die Analyse eines so quecksilberreichen Stoffes, der durch Krystallisation nicht zu reinigen ist, und der meist etwas Wasser festhält, keinen sicheren Aufschluß über seinen Gehalt an Wasserstoff geben kann, hatten H. Biltz und Mumm die *Bildung des Stoffes quantitativ* eingehend untersucht. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + 3\,HgCl_2 + H_2O = C_2HOHg_3Cl_3 + 3\,HCl.$$

Im besonderen war das Entstehen von 3 Mol. Chlorwasserstoff zuverlässig festgestellt worden.

Ohne Rücksicht darauf vertreten Manchot und Haas eine um ein Wasserstoffatom reichere Formel $C_2H_2OHg_3Cl_3$. Eine einfache Überlegung zeigt zunächst, daß bei Bildung eines solchen Stoffes aus Acetylen, Mercurichlorid und Wasser 1 At. Chlor frei werden muß:

$$C_2H_2 + 3\,HgCl_2 + H_2O = C_2H_2OHg_3Cl_3 + 2\,HCl + Cl.$$

Dies eine Atom Chlor würde sich zweifellos mit Acetylen verbinden, entweder zu Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ (Siedep. 55°) oder zu Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$ (Siedep. 147°). Wir stellten Versuche an, in denen auf diese Stoffe gefahndet wurde. Ein Vierliterkolben, der eine Lösung von 15 g Mercurichlorid in 2 Liter Wasser enthielt und der mit Acetylen gefüllt und mit einem Acetylen enthaltenden Gasometer verbunden war, wurde 8 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde sein Inhalt mehrfach mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet und an langer Kolonne vorsichtig und langsam abdestilliert. Die letzten Kubikzentimeter Rückstand wurden geprüft; sie erwiesen sich frei von Dichloräthylen oder Tetrachloräthan: von ersterem hätte

Digitized by Google

bei vollständigem Verbrauche des Mercurichlorids 0,89 g, von letzterem 0,77 g entstehen müssen.

Mit vielleicht noch größerer Sicherheit ergibt sich die Unrichtigkeit obiger, im Sinne der Manchot-Haasschen Formel aufgestellte Gleichung aus der Feststellung, *daß bei Bildung des Stoffes nicht 2 Mol. Chlorwasserstoff, sondern 3 Mol. Chlorwasserstoff frei werden.* Wie oben bemerkt wurde, ist das schon in mehreren Versuchen von H. Biltz und Mumm gezeigt worden. Bei der Wichtigkeit dieses Punktes haben wir es für zweckmäßig erachtet, neue Bestimmungen auszuführen. Lösungen von 2—3 g Mercurichlorid in 250 ccm Wasser werden unter Schütteln auf der Maschine mit Acetylen gefällt. Nach 4—5 Stunden wurde mittelst Durchsaugens von Luft alles freie Acetylen aus der Lösung entfernt. Dann wurde der entstandene Trichlormercuriacetaldehyd im Goochtiegel abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach mehrtägigem Trocknen im Vakuumexsiccator gewogen. Im Filtrate wurde der entstandene Chlorwasserstoff mit $^n/_{10}$-Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indicator — damals war von uns Lackmus benutzt worden, vgl. S. 4425 — titriert. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Trichlormercuriacetaldehyd gef.	ccm $^n/_{10}$-Chlorwasserstoff verbr.	g Chlorwasserstoff gef.	für 3 Mol. HCl berechnet
2,690	107,8	0,3932	0,3937
2,4335	95,5	0,3483	0,3562
1,760	70,0	0,2553	0,2576
1,800	71,0	0,2589	0,2635

Aus diesem Bildungsverhältnisse des Stoffes ergibt sich schlagend die Formel $C_2HOHg_3Cl_3$; und damit zugleich, wenn auch indirekt, so doch eben so sicher, daß er kein einwertiges Quecksilber enthalten kann.

Digitized by Google

Manchot und Haas beschreiben in der gleichen Arbeit zwei neue Stoffe, die sie aus *Phenylacetylen* und *Mercurichlorid* oder *Mercuribromid* erhalten haben und weisen ihnen die Formeln

$$(C_6H_5C:C)_2Hg,\ 2HgCl_2,\ HgO,\ Hg(OH)Cl$$

bzw.

$$(C_6H_5C:CH)_2,\ 2HgCl_2,\ 2HgO,\ Hg(OH)Cl$$

und

$(C_6H_5C:C)_2Hg,\ 2HgBr,\ HgO$ bzw. $(C_6H_5C:CH),\ HgBr_2,\ HgO$

zu, wovon je die voranstehende Formel als die wahrscheinlichere bezeichnet wird. Wir haben diese Stoffe nicht dargestellt oder untersucht und planen auch nicht, das zu tun. Da aber Manchot und Haas von ihnen auf unseren Trichlormercuriacetaldehyd geschlossen haben, ist es vielleicht gestattet, das Umgekehrte zu tun und unter Berücksichtigung der Bildung und Eigenschaften der Stoffe von ihm auf sie einen Analogieschluß zu ziehen. Dabei ergibt sich in der Tat eine von Manchot und Haas vermutete Analogie; nur nicht in ihrem Sinne.

Klar liegt die Sache mit der *Verbindung aus Phenylacetylen und Mercuribromid.* Alles, was Manchot und Haas an ihr experimentell festgestellt haben, führt eindeutig zu der Formel eines *Dibrommercuriacetophenons* $C_6H_5.CO.CH(HgBr)_2$. Die entsprechende Bruttoformel $C_8H_6OHg_2Br_2$ ist gleich mit der der zweiten oben angeführten Formel von Manchot und Haas. Wie auf Seite 145 ihrer Arbeit gezeigt wurde, stimmen die Analysenwerte auf sie genügend. Daß nur zwei Halogenquecksilberreste eingetreten sind, erscheint wohl kaum auffällig. Durch konz. Salzsäure wurde der Stoff gespalten, wobei Acetophenon und Phenylacetylen im Verhältnisse 1,4 : 1,9 erhalten wurden; letzteres vermutlich unter Umkehrung der Bildungsumsetzung. Jedenfalls ist dem Entstehen der beiden Stoffe kein Beweis für die Formel von Manchot und Haas zu

Digitized by Google

entnehmen. Das Verhalten gegen Brom entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH(HgBr)_2 + 4Br = C_6H_5.CO.CHBr_2 + 2HgBr_2.$$

Leider haben Manchot und Haas nicht den dabei entstehenden Stoff, den wir für Dibromacetophenon halten, untersucht.

Der aus Phenylacetylen und Mercurichlorid erhaltene Stoff ist nach unserer Auffassung im wesentlichen *Trichlormercuriacetophenon* $C_6H_5.CO.C(HgCl)_3$. Darauf stimmt die Analyse ausreichend; nur wurde ein Plus im Kohlenstoff gefunden. Manchot und Haas legen Wert auf die Feststellung, daß bei Bildung des Stoffes $2^1/_2$ Mol. Chlorwasserstoff und nicht 3 Mol. frei werden. Wir glauben, mit Unrecht. Einmal ist der Unterschied nicht sehr groß. Erklären kann er sich zunächst dadurch, daß das entstandene Präparat etwas Dichlormercuriacetophenon enthalten hat, was leicht möglich ist, da bei seiner Herstellung ein Überschuß von Mercurichlorid vermieden wurde; oder ferner — und das ist wohl das wahrscheinlichste — dadurch, daß sich ein kleiner Teil Phenylacetylen der Umsetzung entzogen hat. Sie berechnen nämlich den gefundenen Chlorwasserstoff nicht auf das entstandene Produkt, sondern auf die angewandte Menge Phenylacetylen. Wir glauben, daß die von H. Biltz und Mumm und von uns verwandte Methode, das Verhältnis des gebildeten Stoffes zum gebildeten Chlorwasserstoff zu messen, zuverlässiger ist. Spaltung mit Salzsäure gab auf 4,1 g Acetophenon nur 0,9 g Phenylacetylen. Daß darin eine klare Entscheidung, wie Manchot und Haas meinen, zugunsten ihrer Formel läge, ist nicht recht ersichtlich. Der Verlauf der Bromierung war durch beginnende Substitution getrübt und berechtigt wohl kaum zu Schlüssen. Auch die Synthese des Stoffes aus Phenylacetylenquecksilber scheint wenig beweiskräftig, da sie nur unvollständig verläuft und nur durch Zusatz von Salzsäure — „etwa so viel, wie bei der Ein-

Digitized by Google

wirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid frei wird" — brauchbar gestaltet wird. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß der Vorgang so ist, daß Phenylacetylenquecksilber durch Salzsäure zerlegt wird, und freies Phenylacetylen sich in normaler Weise mit Mercurichlorid umsetzt. Sei dem wie ihm will: ein exakter Beweis für die Formel von Manchot und Haas ist zu vermissen; und vor allem eine Widerlegung der naheliegenden Formel $C_6H_5.CO.C(HgCl)_3$, die wir vorzuziehen geneigt sind.

Bei beiden Stoffen sprechen für eine feste Bindung in der Molekel, wie sie unsere Formeln im Gegensatze zu den Anlagerungsformeln veranschaulichen, die experimentellen Beobachtungen: weder durch Natronlauge noch durch Ammoniaklösung, auch nicht bei erhöhter Temperatur, können die Stoffe zerstört werden. Das spricht durchaus für wahre Bindung, wie sie in zahlreichen anderen organischen Quecksilberverbindungen durch die Untersuchungen von Dimroth und Gadamer und anderen nachgewiesen ist. Für die Manchotsche Auffassung, daß Quecksilber sehr fest gebunden sein könne, ohne daß es direkt an Kohlenstoff als Substituent von Wasserstoff gebunden zu sein brauche, fehlen Belege.

Wir glauben, im vorstehenden gezeigt zu haben daß die mit großem Nachdrucke vorgetragene Verurteilung der Trichlormercuriacetaldehyd-Formel besser unterblieben wäre. Wir sehen den einzigen Vorteil der gegen sie unternommenen Polemik darin, daß sie uns zu einer Nachprüfung der früheren Versuche Anlaß gab, die zu ihrer Bestätigung führte.

Tribrommercuriacetaldehyd.

Nach der im vorstehenden gegebenen Aufklärung des Dibrommercuriacetophenons war es nicht ohne Interesse, festzustellen, ob sich Acetylen mit zwei oder

Digitized by Google

drei Molekeln Mercuribromid umsetzt. Der Versuch lehrte, daß letzteres der Fall ist. Die Darstellung von Tribrommercuriacetaldehyd ist viel weniger bequem als die der Chlorverbindung. Einmal stört die geringe Löslichkeit von Mercuribromid in Wasser und macht ein Arbeiten mit großen Flüssigkeitsmassen erforderlich. Und dann neigt der Stoff stark zur Solbildung und scheidet sich nur sehr unvollkommen ab.

Eine Lösung von 35 g Mercuribromid in 9 Liter Wasser wurde in geschlossener Flasche 10 Stunden mit Acetylen, das aus einem Gasometer dem Verbrauche entsprechend nachströmte, geschüttelt. Nach Absitzen der Fällung wurde die Hauptmenge der milchig trüben Lösung abgegossen, der Rest abgesaugt, und der Filterinhalt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute etwa 5 g. Das Präparat war amorph und von hellgelber Farbe.

0,9450 g gaben 0,0952 CO_2 und 0,0331 H_2O.
0,5772 g „ 0,3730 AgBr.
0,7231 g „ 0,5763 HgS.
1,3710 g „ 1,0803 HgS.

	Ber. für $C_2HOHg_3Br_3$	Gef.
C	2,7	2,7
H	0,1	0,4
Br	27,2	27,5
Hg	68,1	68,5 67,9

Von Interesse war die Feststellung, daß dieser Tribrommercuriacetaldehyd sich gegen 2n-Natronlauge fast genau so wie der Trichlormercuriacetaldehyd verhält. Auch hier bildete sich zunächst nur hellgelbes Mercurioxyd. Nach etwa 15 Sekunden zeigten sich bräunliche Schleier in der Lösung; nach 30—60 Sekunden überzog sich das Präparat mit einer bräunlichen Schicht, die nach 3 Minuten langsam bräunlichgrau wurde. Die sekundäre Reaktion, die das zuerst gebildete Mercurioxyd dunkelt, setzt hier also langsamer ein, als beim Chlorstoffe. Wurde 2n-Ammoniaklösung genommen, so ent-

Digitized by Google

stand dem Anschein nach Millonsche Base und außerdem graue Umsetzungsprodukte, so daß die Farbe der Masse hellgrau wurde; auch hier trat die Dunkelung etwas langsamer als bei der Chlorverbindung ein.

Mit Natronlauge und Jod entstand genau wie dort Jodoform. Die Bildung des Stoffes quantitativ zu verfolgen, wurde durch seine wenig erfreuliche Natur, die ein quantitatives Abfiltrieren nicht gestattete, unmöglich gemacht.

(Geschlossen den 5. April 1914.)

Digitized by Google

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter.*

XXIV. Über die Pigmente der Braunalgen;

von *Richard Willstätter* und *Harold J. Page.*

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin Dahlem.]

(Eingelaufen am 14. März 1914.)

I. Das Chlorophyll der Braunalgen.

Die Definition der Phäophyceenfarbstoffe ist viel umstritten; es gilt noch als unentschieden, ob in den Braunalgen und in den Diatomeen Chlorophyll als solches vorkommt oder in der Form eines Abkömmlings von brauner Farbe, der leicht in Chlorophyll überzugehen vermag. Die Phäophyceen zeigen nämlich intensives Ergrünen bei raschem Abtöten mit heißem Wasser oder heißer Luft und auch bei Einwirkung organischer Lösungsmittel. Diese Reaktion erfordert freilich frisches Pflanzenmaterial; getrocknete oder durch Oxydasewirkung dunkler gewordene Objekte eignen sich nicht dafür.

Ferdinand Cohn[1]) war der Ansicht, daß in den Phäophyceen und Diatomeen ein dem Chlorophyll nahe verwandter brauner Farbstoff, vielleicht nur eine braune Modifikation des Chlorophylls vorkomme, das Phäophyll. Später ist H. Molisch[2]) für diese Annahme eingetreten, sie ist durch seine Untersuchungen zu einer interessanten Hypothese weiter entwickelt worden. Auch nach Molisch enthalten diese Pflanzen kein Chlorophyll, sondern ein

[1]) Über einige Algen von Helgoland. Beiträge zur näheren Kenntnis und Verbreitung der Algen, herausgegeben von L. Rabenhorst, Heft 2, 19. Leipzig 1865. — Beiträge zur Physiologie der Phykochromaceen und Florideen. Archiv f. mikroskop. Anatomie, Bd. 3 (1867).

[2]) Botan. Ztg. **63**, 131 (1905).

Digitized by Google

braunes Pigment; Molisch erklärt das Phäophyll durch einen Vergleich mit jenem braunen Farbstoff, der aus Chlorophyll augenblicklich bei der Einwirkung von Alkalilauge entsteht und der so leicht weiterhin in grüne Chlorophyllderivate (Chlorophylline) übergeht. So bestechend uns diese Erklärung auch anfangs erschien, sie ließ sich doch bei genauer Betrachtung nicht aufrecht erhalten.

Die Existenz eines vom Chlorophyll verschiedenen und in Chlorophyll übergehenden Braunalgenfarbstoffs ist von anderen Forschern in letzter Zeit bezweifelt worden, von M. Tswett[1]), F. Czapek[2]) und zuletzt von H. Kylin[3]), der eine kritische Studie über die Farbstoffe der Fucoideen vor kurzem veröffentlicht hat, während wir schon mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt waren. Tswett nimmt an, daß die Chlorophyllfarbe nur verdeckt sei durch die gelben Pigmente, namentlich Fucoxanthin, und daß sie in der Erscheinung des Ergrünens der braunen Algen beim Abbrühen hervorgerufen werde durch die Auflösung der verschiedenen Pigmente in den Fettstoffen, andererseits bei der Einwirkung von organischen Lösungsmitteln oder von Reagenzien durch eine Auflösung oder Veränderung des Fucoxanthins.

Richtiger ist es wohl, daß es sich immer um ein in Lösung Gehen des Chlorophylls selbst handelt, sei es beim Behandeln mit heißem Wasser oder mit Lösungsmitteln, wodurch das Ergrünen der Braunalgen hervorgerufen wird.

Wir haben außer Zweifel stellen können, daß das Chlorophyll als der fertige grüne Farbstoff in den Braunalgen enthalten ist. Diese zeigen im allgemeinen ja nicht etwa braune, sondern olivgrüne bis grünlichbraune

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 235 (1906); ferner Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt, S. 300.

[2]) Lotos **59**, 251 (1911).

[3]) Archiv für Botanik, Stockholm, **11**, Nr. 5 (1912) u. Zeitschr. f. physiolog. Chem. **82**, 221 (1912).

Digitized by Google

Farbe: die Chlorophyllfarbe wird in ihnen vor allem deshalb so sehr verdeckt, weil die gelben Pigemnte quantitativ überwiegen. Das molekulare Verhältnis der grünen zu den gelben Farbstoffen ist nämlich hier, anstatt 3 bis 5 : 1 wie bei vielen Landpflanzen[1]), ungefähr 1 : 1.

Enthielten die Algen einen Farbstoff ähnlich der oft erwähnten braunen Phase des Chlorophylls, also vom Chlorophyll wahrscheinlich durch Öffnung eines Lactamringes sich unterscheidend, so würde er unter verschiedenen Einflüssen (Wärme, Lösungsmittel) nicht in das nämliche Chlorophyll, sondern je nach den Bedingungen in die Derivate der Chlorophyllin- oder Isochlorophyllinreihe übergehen. Das ist aber nicht der Fall; es erfolgt kein Umlactamisieren, nach den verschiedenen Behandlungen vermochten wir das Chlorophyll in der Form des Phytochlorins e zu isolieren.

Vollends wird die Ansicht von Molisch durch die spektroskopische Untersuchung widerlegt. Ein brauner Farbstoff wäre ja optisch vom Chlorophyll ganz verschieden, wie in der Tat das Spektrum der braunen Phase sich vom Chlorophyllspektrum wesentlich unterscheidet. Wenn wir bei der Phasenprobe[2]) des Chlorophylls mit alkoholischer Kalilauge rasch das Absorptionsspektrum prüfen, so vermissen wir darin die sonst für alle untersuchten Chlorophyllderivate charakteristische Hauptabsorption im Rot oder Orange; statt dessen zeigt sich starke Absorption im Grün und Violett. Hingegen unterscheidet sich das Spektrum der Braunalgen gar nicht erheblich von dem der gewöhnlichen Blätter. Es gibt auch, wie die folgenden Messungen zeigen, keine bedeutende Differenz zwischen frischen und abgebrühten Braunalgen, nur sind bei den frischen die Absorptions-

[1]) R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll (Berlin 1913), S. 116.

[2]) R. Willstätter u. A. Stoll, S. 144 und 168 in dem zitierten Buche.

Digitized by Google

bänder verschwommen und zwischen den Bändern ist das Spektrum verdunkelt, bei den abgebrühten aber sind die Absorptionsstreifen etwas gegen Violett verschoben, wahrscheinlich infolge des Übergangs von Chlorophyll aus dem kolloidalen Zustand in eine Lösung in den Fetten und Wachsen. Diese Verschiebung der Bänder gegen Violett beim Abbrühen ist nicht auf die Braunalgen beschränkt, sie zeigt sich auch bei den Blättern von Landpflanzen. Der ätherische Extrakt zeigt, wie der aus gewöhnlichen Blättern hergestellte, die Bänder noch bedeutend weiter gegen Violett hin verschoben.

Absorptionsspektren.

	Fucus, frisch	Fucus, abgebrüht
Orangebraunes Stück	685 — 663 . . 536 —	682 — 665
Olivfarbiges Stück	688 — 664 . 515 (etwas verstärkt um 590) 515 —	683 — — 664 Schatten um 585 506 —
Olivgrünes Stück	I. 695 — 655 . . II. 641 . . . 616 . . 610 III. 595 . . 578 . IV. 561 — — 538 —	I. 687 — 656 . . . 653 II. 630 . 610 III. 591 . 574 IV. 545 — — 510 —

	Ätherischer Extrakt aus Fucus	Fucus in frischem Zustand
Band I	678 — 647	694 — 661 . . . 655 . .
„ II	627 . . . 606	640 . . . 612 .
„ III	585 . . 574	593 . . 579 .
„ IV	546 | 525	555 — — 512 —
Endabsorption	509 —	

Die mikroskopische Untersuchung der Braunalgen finden wir im Einklang mit der spektroskopischen Beobachtung.

Schnitte der grünsten Teile von frischem Fucus (Fig. 1) zeigen nur dicht unter der farblosen Cuticula eine Reihe von Zellen, worin ein großer Teil des Pig-

Digitized by Google

ments sich befindet, und zwar in einzelnen Körnchen in der von der Cuticula abgewandten Zellenhälfte, also anders wie bei grünen Blättern. Diese Hälfte ist olivgrün, die andere Zellhälfte ist stark lichtbrechend und höchstens schwach gelb. Nach dem Behandeln mit heißem Wasser ist das Pigment zerflossen und homogen in der ganzen Zelle enthalten, abgesehen von einem farblosen Rande; sie ist klarer und deutlicher grün. Hand in Hand mit der Änderung von Farbe und Spektrum beim Abbrühen geht also die Auflösung der Farbstoffe im öligen Inhalt der farbstofffführenden Zellen.

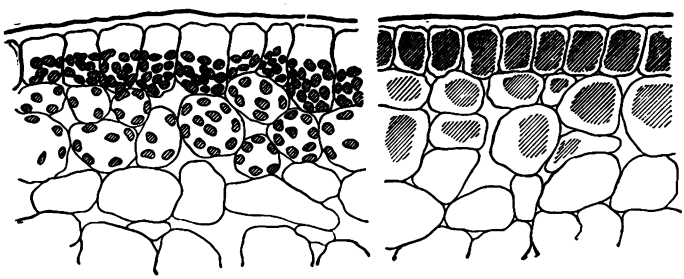


Fig. 1. Mikroskopischer Schnitt von Fucus, links in frischem, rechts in abgebrühtem Zustand.

Schnitte von orangebraunen Fucusstücken zeigen ein anderes Bild. Hier ist die äußerste Zellreihe ziemlich vollständig von Pigment erfüllt und zwar ist in diesem Falle die äußere Hälfte tief braun, die innere öfters heller braun. Unter dieser ersten Reihe ist das Bild weniger regelmäßig; es gibt Zellen mit einzelnen, aber nicht zahlreichen olivgrünen Chlorophyllkörpern. Solche Algenstücke werden bei der Einwirkung von siedendem Wasser nur ein bischen mehr grünlich und etwas heller; der Farbstoff ist dann in der ersten Zellenreihe gleichmäßig verteilt.

Zwischen den Bildern olivgrüner und rotbrauner Teile stehen Schnitte olivbrauner Stücke. Sie weisen in den ganzen Zellen der äußeren Reihe gelbes Pigment diffus auf, anscheinend gelöst, während die dunklere

Digitized by Google

innere Zellhälfte mehr von den Farbstoffen und zwar alles Chlorophyll in den Körnchen enthält.

Wir erklären also das Ergrünen der Braunalgen nicht durch die Bildung von Chlorophyll aus einem braunen Derivate, sondern als einen besonderen Fall der Aufhellung, welche alle Blätter beim Abbrühen erfahren. Bei den Braunalgen ist das Hervorrufen der grünen Farbe, die Erhöhung der Durchsichtigkeit beim Abbrühen besonders auffallend infolge der größeren Dicke ihrer Blätter und der bedeutenden Menge der die Chloroplasten überlagernden gelben Pigmente.

Eine ähnliche Erscheinung des Ergrünens bei raschem Absterben, wie bei den Phäophyceen und Diatomeen, ist auch bei einer phanerogamen Pflanze beobachtet worden, bei der Orchidee Neottia nidus avis. J. Wiesner[1]), der bei dem Behandeln mit Alkohol oder Äther das Ergrünen dieser Pflanze zuerst beobachtet hat, war der Ansicht, daß in ihr Chlorophyll doch präexistiert, gemengt mit einem anderen Farbstoff. Untersuchungen von A. F. W. Schimper[2]) und von O. Lindt[3]) haben aber das Vorkommen von fertigem Chlorophyll in der Nestwurz zweifelhaft gemacht und H. Molisch[4]) hat die hier beobachtete Erscheinung mit dem Verhalten der Phäophyceen in Parallele gebracht. Da Molischs Erklärung der Braunalgenfarbe sich nicht bestätigt hat, wird es von Interesse sein, auch die Orchidee mit der spektroskopischen Methode zu untersuchen.

Die winterliche Braunfärbung ausdauernder Blätter, z. B. von Thuja, hat schon früher G. Haberlandt[5]) erklärt als Verdecktwerden noch vorhandenen Chlorophylls durch einen braungelben Farbstoff.

---

[1]) Pringsheims Jahrb. f. wiss. Bot. 8, 875 (1872).

[2]) Pringsheims Jahrb. f. wiss. Bot. **16**, 119 (1885).

[3]) Bot. Ztg. **43**, 825 (1885).

[4]) Bot. Ztg. **63**, 142 (1905).

[5]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch., Math.-nat. Klasse, 173, Abteilg. I, 267 (1876).

Digitized by Google

Eine zweite Frage betrifft die Zusammensetzung des aus Phäophyceen extrahierten Chlorophylls.

H. C. Sorby[1]) und später M. Tswett[2]) haben angenommen, daß darin außer einer der beiden Komponenten des gewöhnlichen Chlorophylls, nämlich a, eine neue dritte Chlorophyllkomponente vorkomme, die von Sorby Chlorofucin, von Tswett Chlorophyll γ genannt wird. Wir können dieser Ansicht zurückfolgen bis zu der grundlegenden Notiz von G. G. Stokes[3]) (1864), worin er von zwei Chlorophyllkomponenten sprach und fortfuhr:

„ . . . but in olive-coloured seaweeds (Melanospermae) the second green substance is replaced by a third green substance, and the first yellow substance by a third yellow substance, to the presence of which the dull colour of those plants is due."

Mit dem angenommenen dritten Chlorophyllfarbstoff befaßt sich Tswett eingehender in seinem zitierten Buche und er beschreibt für diese Komponente ein sehr charakteristisches Spektrum:

I 638 — 622, II 588 — 575, III 465 — 440 $\mu\mu$ (in Äther), das ein scharfes Band aufweist gerade in der Lücke zwischen den Absorptionen der Chlorophylle a und b im Orange. Dasselbe Band soll sich nach Tswett im Spektrum frischer Braunalgen bei etwa 640 — 625 $\mu\mu$ befinden, während es gemäß der allgemeinen Verschiebung der Absorptionsbänder in den Blättern erheblich weiter gegen das rote Ende gerückt sein müßte.

Von dieser dritten Chlorophyllkomponente haben wir niemals eine Spur beobachtet bei raschem Verarbeiten frischer Braunalgen mit kalten Lösungsmitteln[4]) und zwar bei zahlreichen Versuchen mit

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **21**, 442 (1873).

[2]) Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 235 (1906).

[3]) Proc. Roy. Soc. **13**, 144 (1864).

[4]) Tswett hingegen extrahiert die Braunalgen durch Erhitzen mit 65 prozentigem Alkohol.

Digitized by Google

Fucus vesiculosus und virsoides,
Dictyota,
Cystosira,
Laminaria.

Obwohl es gelang, den gesamten Farbstoff in Lösung zu bringen, zeigen die Extrakte das Absorptionsband bei ungefähr 630 nicht. Nur aus nicht mehr frischen oder aus getrockneten Phäophyceen erhielten wir wiederholt Lösungen, welche dieses Chlorophyllderivat aufwiesen, gebildet durch eine noch unbekannte Reaktion, durch eine Zersetzung des Chlorophylls. Beim Liegen der Braunalgen verdarb das Chlorophyll mehr und mehr; auch im Mehl getrockneter Braunalgen waren die Farbstoffe sehr wenig haltbar.

Das sogenannte Chlorophyll γ ist also kein natürlicher Farbstoff.

Dieses Ergebnis ist in seiner Bedeutung weiterreichend. Willstätter und Hug, Isler und Stoll waren darauf bedacht, den alten, zum Teil in Vergessenheit geratenen Beobachtungen von Stokes und denen von Sorby und den neuen Forschungen von Tswett volle Gerechtigkeit widerfahren zu lassen und Anerkennung zu verschaffen. Die Zusammensetzung des Chlorophylls der Landpflanzen aus zwei Komponenten war von Stokes, Sorby und Tswett vermutet und wahrscheinlich gemacht worden. Aber bewiesen war sie nicht; es war zweifelhaft, ob die älteren Ergebnisse der Entmischung auf den natürlichen Farbstoff bezogen werden dürfen oder ob sie auf Veränderung des Chlorophylls während der Extraktion und während der Entmischung beruhen. Gerade die nunmehrige Widerlegung aller früheren Angaben über die Phäophyceenfarbstoffe zeigt deutlich die Unsicherheit der Angaben von Stokes bis auf Tswett.

Trotz des Fehlens einer spezifischen Komponente zeigt das Chlorophyll der Phäophyceen eine sehr merkwürdige Abweichung von den Landpflanzen sowie von den

Digitized by Google

Grünalgen. Es besteht nämlich fast ausschließlich aus der Komponente a. Von Chlorophyll b sind nur Spuren zu beobachten, höchstens 5 Proz. Auch dieses Ergebnis war übereinstimmend bei allen Proben der verschiedenen Arten, die oben erwähnt worden sind.

Es zeigt sich also, daß die Braunalgen als ein von der Natur dargebotenes Ausgangsmaterial für die sogenannte blaue Chlorophyllkomponente dienen können, wofür sie zuerst H. C. Sorby[1]) empfohlen hat. Die Isolierung des Chlorophylls a ist gerade darum so überraschend einfach, weil eben Sorbys dritter Chlorophyllfarbstoff, das Chlorofucin, in der Pflanze gar nicht existiert und sich unter den von uns ausgearbeiteten Bedingungen auch nicht bildet. Es war daher auch von praktischer Bedeutung, die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, welche eben die Verarbeitung dieses Pflanzenmaterials bot.

Die Phäophyceen lassen sich nicht gleich den Landpflanzen in getrocknetem Zustand verwenden.

Wir haben die Algen aus Skandinavien, aus England und aus Istrien bezogen und sie teils an Ort und Stelle, teils im Laboratorium vorsichtig getrocknet und dann mahlen lassen. Danach ließ sich nur ein kleiner Teil, z. B. nur noch etwa 5 Proz. des ursprünglich darin enthaltenen Chlorophylls extrahieren und auch nicht mehr Fucoxanthin, und die kleine Menge der Farbstoffe war nicht einmal in unversehrtem Zustand.

Es erwies sich daher als notwendig, die Braunalgen in frischem Zustand zu verarbeiten, nämlich sie zur Zerstörung der Enzyme abzubrühen oder besser sie sogleich zu extrahieren. Die Schwierigkeiten der Zerkleinerung und Extraktion des zähen Materials wurden durch eine Vorextraktion mit 40prozentigem Aceton überwunden, also nach der von Willstätter und Stoll beschriebenen allgemeinen Methode der Verarbeitung frischer Blätter,

[1]) Proc. Roy. Soc. 21, 452 (1873).

Digitized by Google

die sich auch bei einem so schwer zu behandelnden Pflanzenmaterial bewährt. Bei diesem Verfahren wird viel schleimige Substanz extrahiert, so daß man nachher die Algen sehr gut zerkleinern und mit wasserärmerem Aceton allen Farbstoff ausziehen kann.

In größerem Maßstab wurde vorzugsweise Fucus virsoides aus dem Adriatischen Meere verarbeitet. Für die freundliche Versorgung mit großen Mengen der Fucoideen sind wir der Zoologischen Station der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft in Rovigno und ihrem Leiter, Hrn. Dr. Thilo Krumbach, zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Die Algen wurden in Mengen von 10—20 kg durch eine Walzenmühle mit Maschinenantrieb ganz grob gemahlen und sofort $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ Stunde lang unter häufigem Umrühren in 40 prozentiges Aceton eingelegt (2 Liter für je 1 kg Algen). Dann saugt man auf großen Nutschen ab und entfernt noch vollständiger die schleimige Flüssigkeit mittelst einer hydraulischen Presse unter einem Druck von 300 Atmosphären. Nun läßt sich das Material zwischen den Steinwalzen viel feiner mahlen.

Die zerkleinerten Algen extrahieren wir, um zu große Verdünnung der Extrakte zu vermeiden, in Portionen entsprechend 3 kg Ausgangsmaterial fünfmal mit 85 prozentigem Aceton in folgender Weise: Man füllt das Material in Filtrierstutzen, rührt es mit 3 Liter Lösungsmittel an und saugt auf der Nutsche ab. Das einmal ausgezogene Mehl kommt in den zweiten Filtrierstutzen, wird mit neuen 3 Liter Aceton angesetzt und wieder abgesaugt. Das zweite Filtrat (nicht etwa schon das erste) dient zum ersten Extrahieren der zweiten Portion. Die erste Algencharge wandert in den dritten Stutzen, ihr dritter Extrakt dient zum zweiten Extrahieren der zweiten Portion und so fort, bis jede 3 Kilogrammenge fünfmal ausgezogen ist. Der fünfte Extrakt jeder Charge dient zum vierten Extrahieren der folgenden, zum dritten der übernächsten usw. Aus den chlorophyll-

Digitized by Google

haltigen Extrakten fällt, wenn sie in frisches Mehl kommen, infolge der Verdünnung durch das darin noch enthaltene Wasser Chlorophyll wieder aus, das erst bei einer folgenden Extraktion von neuem in Lösung geht. Daher sind alle ersten Auszüge gelbbraun, fast frei von Chlorophyll, sie werden nur auf Fucoxanthin verarbeitet. Alle zweiten bis fünften Extrakte, welche olivgrün, dann rein grün sind, vereinigt man (z. B. 25 Liter aus 20 kg) und fällt daraus in Portionen von etwa 4 Liter durch Anrühren mit Talk und vorsichtiges Verdünnen mit der eben erforderlichen Menge Wasser das Chlorophyll aus. Der zweckmäßige Grad der Verdünnung ist bei jedem Versuche so auszuprobieren, daß das Fucoxanthin zum größten Teile in Lösung bleibt; man braucht gewöhnlich 3—4 Vol. Wasser für 10 Vol. des Extraktes.

Etwas Fucoxanthin geht in allen Fällen in den Talk, der deshalb auf der Nutsche zuerst mit 65 prozentigem Aceton, dann einmal mit 60 prozentigem Alkohol ausgewaschen wird. Die sämtlichen Filtrate dienen zusammen mit den ersten, nur Spuren von Chlorophyll enthaltenden Extrakten als Ausgangsmaterial für die Isolierung von Fucoxanthin (siehe das III. Kapitel), der Talk enthält das Rohchlorophyll in annähernd quantitativer Ausbeute.

Aus dem mit Talk verdünnten Chlorophyll ist nach den von Willstätter und Stoll beschriebenen neuen Methoden Chlorophyllinkalium sowie Phäophytin dargestellt worden. Die Ausbeute an Phäophytin betrug nach dem Umfällen aus Chloroformlösung mit Alkohol 4,5 g aus 10 kg frischem Fucus (nach der quantitativen Bestimmung 5 g Chlorophyll enthaltend) und an Chlorophyllinkalium 4,2 g.

Neben den Pigmenten ist beim Aufarbeiten der Lösungen ein neues Phytosterin isoliert worden, das in einer späteren Arbeit (von Harold J. Page) weiter untersucht werden soll.

Untersuchung des Chlorophylls. Bei der Spaltungs-

Digitized by Google

probe mit siedender konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge und darauffolgendem Ansäuern entstand aus dem Phäophytinpräparate fast nur Phytochlorin e, von Phytorhodin g lediglich eine Spur: es lag also annähernd reine Komponente a vor.

Bei der quantitativen Phytolbestimmung erhielten wir

aus 0,50018 g Phäophytin 0,15908 g Phytol, d. i. 31,81 Proz.
„ 0,53961 g „ 0,16728 g „ d. i. 31,00 „

Die theoretische Phytolzahl von Phäophytin a beträgt 33,7.

Um endlich auch den Magnesiumgehalt des Braunalgenchlorophylls zu bestimmen, haben wir 5 g des rohen Chlorophyllinkaliums zum Rhodophyllin abgebaut; zu diesem Zweck wurde mit methylalkoholischer Kalilauge im Autoklaven 2 Stunden auf 125° erhitzt, dann die Temperatur im Laufe einer Stunde bis auf 160° gesteigert und noch gegen 3 Stunden so gehalten. Dem Rhodophyllin war etwas Pyrrophyllin beigemischt, die Trennung geschah mit Hilfe von sehr verdünntem Ammoniak, das nur die zweibasische Säure aus der ätherischen Lösung extrahiert. Die Ausbeute an krystallisiertem Rhodophyllin belief sich auf 0,63 g; das Pyrrophyllin isolierten wir in der Form des entsprechenden Porphyrins, nämlich 0,15 g.

Für die Veraschung diente das Rhodophyllin nach dem Trocknen im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz; die Asche bestand in reinem Magnesiumoxyd.

0,18839 g gaben 0,01260 g MgO.
0,16687 g „ 0,01174 g MgO.

	Ber. für $C_{35}H_{34}O_4N_4Mg$	Gef.	
Mg	4,23	4,03	4,24

II. Quantitative Bestimmung der Farbstoffe.

Die Bestimmung der Phäophyceenpigmente lehnt sich an die allgemeine Methode für die quantitative Analyse der vier Chloroplastenfarbstoffe an, die Willstätter und Stoll[1]) mitgeteilt haben. Das Besondere unseres Falles

[1]) IV. Kapitel der „Untersuchungen über Chlorophyll" (Berlin, 1913).

Digitized by Google

liegt nicht so sehr in der Schwierigkeit der Extraktion, als hauptsächlich in der Auflösung des komplizierteren Gemisches von Carotinoiden. Zugleich vereinfacht sich hier die Chlorophyllbestimmung dadurch, daß nur die Menge der Chlorophyllkomponente a ermittelt zu werden braucht; das gesamte Chlorophyll beträgt dann etwa 5 Proz. mehr.

Die Braunalgen enthalten drei stickstofffreie Pigmente, nämlich außer den allgemein verbreiteten (Carotin und Xanthophyll)[1]) ein drittes Carotinoid, das Fucoxanthin, dessen Zusammensetzung $C_{40}H_{54}O_6$ im folgenden Kapitel behandelt wird. Ein von manchen Botanikern angenommenes wasserlösliches braunes Pigment, Phykophäin, existiert in der lebenden Braunalge nicht, was Molisch, Tswett und Kylin schon gezeigt haben. Bei raschem Extrahieren mit wasserhaltigem Aceton, wodurch Oxydasewirkungen ausgeschlossen werden, erhält man keinen wasserlöslichen Farbstoff; die extrahierte Pflanzensubstanz finden wir dann so gut wie farblos.

Die Trennung des Fucoxanthins vom Xanthophyll durch ein Entmischungsverfahren ist uns gelungen, wiewohl bei der Verteilung zwischen Petroläther und wasserhaltigen Alkoholen beide die alkoholische Schicht aufsuchen. Fucoxanthin geht aber noch leichter in wasserhaltigen Alkohol über als Xanthophyll. Deshalb wenden wir einen viel (nämlich 30 Volumprozent) Wasser enthaltenden Holzgeist an, worin Xanthophyll sich nur noch wenig löst, und andererseits ein Gemisch von Äther und Petroläther, in welches Xanthophyll trotz seiner Unlöslichkeit in Petroläther überzugehen vermag. (Vgl. die Tabelle Seite 258.) Daraus ergibt sich ein gutes, wenn auch

[1]) Carotin und Xanthophyll hat schon H. Kylin in den Fucoideen nachgewiesen, wir haben ihre Identität bestätigt, nämlich Xanthophyll durch seine Verteilung zwischen Alkoholen und Petroläther gekennzeichnet und durch den Mangel basischer Eigenschaften vom Fucoxanthin unterschieden, das Carotin in schönen Krystallen vom Schmelzp. 172—172,5° (korr.) isoliert.

Digitized by Google

etwas kompliziertes Verfahren, das nach wiederholter Vornahme der Entmischung die Lösung des Fucoxanthins homogen liefert. Dabei bleiben Carotin und Xanthophyll mit dem Chlorophyll im Äther-Petroläther zurück und werden dann wie sonst fraktioniert.

Ausführung der Analyse. Die Braunalgen werden zwischen Filtrierpapier abgedrückt und mit der Syenitwalzenmühle fein gemahlen. Von den zerkleinerten Algen wird ein Teil für die Bestimmung des Trockengewichtes verwendet und 40 g für die Extraktion. Hierfür zerreibt man das Material mit ungefähr 200 g Sand, mit noch mehr bei besonders zähen Algen, und mit 50 ccm 40prozentigem, dann mit weiteren 50 ccm 30prozentigem Aceton. Nach dem Überführen in die Nutsche und Vorextrahieren mit mehr 30prozentigem Aceton wird der gesamte Farbstoff mit wasserfreiem Aceton ausgezogen; das Filtrat ist anfangs gelb, darauf gelbgrün, blaugrün und am Ende farblos.

Für die Verarbeitung mancher besonders zäher und schleimiger Algen war die Walzenmühle nicht tauglich. Ulva lactuca ließ sich besser im Mörser mit Sand zerreiben. Laminaria schnitten wir in kleine Stücke und führten zur Entfernung von Schleimen wiederholte Vorextraktionen mit 30prozentigem Aceton im Becherglase aus, dann bewirkten wir die Zerkleinerung mit einer Fleischhackmaschine, um endlich den Brei mit Sand zu vermischen und mit 95prozentigem Aceton lange zu extrahieren; die letzten Spuren von Farbstoff gingen beim Stehen mit wasserfreiem Aceton heraus.

Aus dem Extrakt ist durch Vermischen mit 300 ccm Äther und Verdünnen mit destilliertem Wasser der Farbstoff in ätherische Lösung zu bringen, die durch sehr vorsichtiges Waschen mit destilliertem Wasser vom Aceton befreit wird. Nun vermischen wir sie mit dem gleichen Volumen niedrig siedenden (30—50°) Petroläthers.

Zur Abtrennung des Fucoxanthins schüttelt man den Äther-Petroläther viermal mit dem gleichen Volumen

Digitized by Google

petroläthergesättigten 70prozentigen Methylalkohols aus und hält nach jedem Ausschütteln durch Zusatz von Äther das Volumen der oberen Schicht konstant. Da in den wasserhaltigen Holzgeist Xanthophyll mit übergegangen ist, so werden die vereinigten Extrakte einmal mit dem gleichen Volumen einer Mischung aus $^5/_6$ Vol. Petroläther und $^1/_6$ Vol. Äther gewaschen. Dabei geht aber etwas Fucoxanthin verloren; deshalb engt man diesen Auszug im Vakuum auf 250 ccm ein, vermischt mit ebensoviel Äther und extrahiert noch zweimal mit je $^1/_2$ Liter petrolätherhaltigem 70 prozentigen Methylalkohol. Die neuen holzgeistigen Auszüge werden zu den früheren gegeben und die ätherisch-petrolätherische Restlösung zur Hauptlösung. Das Fucoxanthin ist schließlich zur Bestimmung in 250 ccm Äther übergeführt, vom Methylalkohol durch Waschen befreit und mit einer Vergleichslösung von reinem Fucoxanthin in Äther colorimetrisch analysiert worden. Diese Lösung ist im Dunkeln 8 bis 10 Tage ohne Farbverlust haltbar, aber nicht länger; bequemer ist daher die Anwendung einer Vergleichslösung von Bichromat (siehe Seite 266).

Von der petrolätherisch-ätherischen Lösung dient eine Hälfte zur Bestimmung von Chlorophyll, die andere zur Trennung von Carotin und Xanthophyll.

Gehalt der Braunalgen an Chlorophyll und Carotinoiden

Nr.	Gattung	Zeit	Trockengehalt	Mengen (in g) in 1 kg frischer Algen				Mengen (in g) in 1 kg trockener Algen				
				Chlorophyll	Fucoxanthin	Carotin	Xanthophyll	Chlorophyll	Fucoxanthin	Carotin	Xanthophyll	Summe der gelben Pigmente
1	Fucus	Mai	28,5	0,503[1])	0,169	0,089	0,087	1,765	0,593	0,312	0,305	1,210
2	Dictyota	„	—	0,640	0,250	0,057	0,063	—	—	—	—	—
3	Laminaria[2])	Juni	15,4	0,185	0,081	0,006	0,038	1,202	0,528	0,038	0,247	0,813

[1]) Menge von Chlorophyll a allein.

[2]) Zusammengestellt aus zwei verschiedenen Bestimmungen.

Digitized by Google

Molekulares Verhältnis zwischen Chlorophyll und den gelben Farbstoffen

Nr.	Algengattung	$Q \frac{\text{Chlorophyll}}{\text{Carotin} + \text{Xanthophyll} + \text{Fucoxanthin}}$	Carotin: Xanthophyll: Fucoxanthin
1	Fucus	0,95	1,08 : 1 : 1,75
2	Dictyota	1,20	0,77 : 1 : 3,60
3	Laminaria	1,07	0,16 : 1 : 1,92

Ergebnis. Die Phäophyceen enthalten viel weniger Chlorophyll als die Landpflanzen und relativ weit mehr gelbe Pigmente als diese und als die Grünalgen, das molekulare Verhältnis des Chlorophylls zu den Carotinoiden entfernt sich nicht weit von 1. Unter den gelben Pigmenten überwiegt das sauerstoffreichste, das Fucoxanthin.

Bei den quantitativen Bestimmungen hat sich das Ergebnis der spektroskopischen Beobachtung und der präparativen Arbeit bestätigt, daß fast nur das sauerstoffärmere Chlorophyll a in den Braunalgen vorkommt. Nach dem Verseifen des Phäophytins und der Isolierung des Phytochlorins e im Gang der Analyse wurde stets die nur noch sehr wenig gefärbte ätherische Lösung mit 12prozentiger Salzsäure extrahiert und dieser Auszug mit der kleinen Menge von schwach basischem Spaltungsprodukt verglichen, die bei der Herstellung der Vergleichslösung (in diesem Fall aus Methylphäophorbid a allein) auftritt. Die Fraktion in 12prozentiger Salzsäure war beim Versuche nur sehr wenig stärker als bei der Vergleichslösung, obwohl sie beim Versuche alles vorhandene Rhodin neben etwas schwach basischem Phytochlorin enthalten mußte. Sie enthielt eben von Phytorhodin g nur eine Spur.

Zum Vergleiche mit den Braunalgen haben wir aus der Abteilung der Chlorophyceae ein Beispiel herangezogen, Ulva lactuca. Das Verhältnis der Chlorophyllkomponenten entfernt sich hier vom durchschnittlichen Werte in entgegengesetztem Sinne wie bei den

Digitized by Google

Phäophyceen, indessen nicht weit. Das Chlorophyll ist nämlich relativ reich an der Komponente b. Die gelben Pigmente treten verhältnismäßig mehr hervor als bei den höheren Pflanzen, doch nicht in dem Maße wie bei den Braunalgen.

Ulva lactuca (Rovigno, Mai) Trockengehalt 17,6.

Mengen in 1 kg der frischen Alge:

0,1648 g Chlorophyll a, 0.1172 g Chlorophyll b, 0,0243 g Carotin, 0,0643 g Xanthophyll.

Mengen in 1 kg der trocknen Alge:

0,9362 g Chlorophyll a, 0,6660 g Chlorophyll b, 0,1381 g Carotin, 0,3653 g Xanthophyll.

$$Q\frac{a}{b} = 1{,}43; \quad Q\frac{x}{c} = 2{,}50; \quad Q\frac{a+b}{c+x} = 1{,}96.$$

III. Über Fucoxanthin, $C_{40}H_{54}O_6$.

Fucoxanthin, das den Phäophyceen eigentümliche Carotinoid, haben wir in Krystallen isoliert und analysiert. Es unterscheidet sich durch seinen bedeutenden Sauerstoffgehalt von den beiden anderen, in allen untersuchten Pflanzen verbreiteten gelben Pigmenten.

Zusammensetzung des Carotins:	C 89,5;	H 10,5;	O —
„ „ Xanthophylls:	C 84,4;	H 9,9;	O 5,7
„ „ Fucoxanthins:	C 76,1;	H 8,6;	O 15,3

Das Fucoxanthin überwiegt der Menge nach unter den Carotinoiden der Braunalgen, während umgekehrt das Chlorophyll der Phäophyceen fast ausschließlich in der sauerstoffärmeren Komponente a besteht. Es ist denkbar, daß unter den besonderen Lebensbedingungen der Seepflanze die fehlende Chlorophyllkomponente b in ihrer Funktion durch das besonders sauerstoffreiche Carotinoid ersetzt wird.

Die Geschichte der Fucoideenfarbstoffe hat vor kurzem H. Kylin[1]) geschildert; wir können uns daher mit den hauptsächlichen Angaben begnügen. A. Millardet[2]) hat dem gelben Farbstoff der Phäophyceen den

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 82, 221 (1912).

[2]) Compt. rend. 68, 462 (1869).

Digitized by Google

Namen Phykoxanthin gegeben. H. C. Sorby[1]) unterschied drei gelbe Pigmente: orange Xanthophyll, Lichnoxanthin, Fucoxanthin; das letztere soll in reichlicher Menge, das zweite in sehr geringer vorkommen. Von Reinke[2]), Hansen[3]) und Gaidukow[4]) sind später Angaben über die Carotinoide der Braunalgen gemacht worden, die nicht bestätigt werden können.

M. Tswett[5]) hat sich in seinen ausgedehnten Versuchen über die Chromophylle auch mit den Phäophyceen beschäftigt und in ihnen drei gelbe Farbstoffe unterschieden: Carotin, Fucoxanthophyll und Fucoxanthin. Er scheint das Fucoxanthophyll für verschieden von dem gewöhnlichen Xanthophyll zu halten, aber er hat keine Unterschiede mitgeteilt. Nun ist Tswett überhaupt mittelst seiner chromatographischen Adsorptionsanalyse zu einer besonders weitgehenden Auflösung des Gemisches gelber Pigmente gelangt. Er unterscheidet vier Xanthophylle (α, α', α'', β), die im Spektrum kleine Differenzen bezüglich der Lage der Absorptionsstreifen aufweisen; in Substanz isoliert und analysiert sind die Pigmente allerdings nicht. Xanthophyll β wandert am schwersten in dem Chromatogramm weiter, die α, α' und α''-Verbindungen werden von Petroläther mit 1 Proz. Alkohol herausgelöst, β hingegen erfordert viel größeren Alkoholzusatz.

Tswett[6]) hält das Xanthophyll von Willstätter und Mieg für ein isomorphes Gemisch von zwei oder drei Xanthophyllen, worin α überwiege. Es ist zu prüfen, ob diese Annahme des verdienten Botanikers wie so viele seiner Beobachtungen zutrifft. Wenn wir die außerordentliche Ähnlichkeit des Xanthophylls der

[1]) Proc. Roy. Soc. **21**, 474 (1873).

[2]) Pringsheims Jahrb. **10**, 400 (1876).

[3]) Arb. d. bot. Instituts Würzburg III, 289 (1885).

[4]) Ber. d. d. bot. Ges. **21**, 538 (1903).

[5]) Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 234 (1906).

[6]) Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt, Warschau 1910 (Russisch), S. 233.

Blätter mit dem von Willstätter und Escher[1]) isolierten Pigment des Hühnereidotters — nur der Schmelzpunkt ist unterscheidend — berücksichtigen, so können wir die Möglichkeit nicht ganz ausschließen, daß die Krystalle des Xanthophylls der Chloroplasten aus sehr ähnlichen isomorphen Körpern bestehen, für deren Trennung wir keine präparativen Methoden haben. Indessen ist es auch sehr wohl möglich, sogar wahrscheinlicher, daß bei der chromatographischen Analyse Carotin und Xanthophyll durch Oxydation, der sie in adsorbiertem Zustande leicht unterliegen, Veränderung erlitten haben.

Hierauf scheinen uns die Angaben von Tswett in der Tat hinzudeuten. Unsere Präparate von Xanthophyll geben mit etwas konz. Salzsäure keinen Farbumschlag, während Tswett anführt, daß seine Xanthophylle, besonders β, beim Versetzen der Alkohollösung mit Salzsäure eine grüne, dann blaue Färbung zeigen.

Es ist immer ein und dasselbe Xanthophyll von Willstätter und Stoll aus Landpflanzen erhalten worden; mit demselben halten wir auch das Xanthophyll aus den Braunalgen für identisch. Auch Kylin hat die Identität angenommen. Diesem Forscher ist es in seiner zitierten Untersuchung zuerst gelungen, aus Fucoideen (und zwar aus der getrockneten Pflanze) krystallisiertes Carotin und Xanthophyll zu isolieren und ferner das Fucoxanthin (oder Phykoxanthin) in Lösung von den anderen Farbstoffen einigermaßen abzutrennen. Um das Gemisch von Xanthophyll und Fucoxanthin zu zerlegen, wendet Kylin Petroläther an, der Xanthophyll im Rückstand lassen und Fucoxanthin lösen soll. Dabei wird aber, wie sich in unseren Versuchen gezeigt hat, Fucoxanthin nur durch große Mengen farbloser Begleiter in den Petroläther mitgenommen und zwar niemals ohne Beimischung von Xanthophyll. Fucoxanthin ist an sich vollkommen unlöslich in Petroläther.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **76**, 214 (1912).

Digitized by Google

Unsere Methode für die Isolierung des Fucoxanthins gründet sich auf einen nicht eben großen Unterschied in der Verteilung desselben und des Xanthophylls zwischen wasserhaltigem Holzgeist und Äther-Petroläther; das sauerstoffreichere Carotinoid ist in stark wasserhaltigen Alkoholen löslicher als Xanthophyll.

Fucoxanthin ist in seinen Lösungen orangegelb; es krystallisiert prächtig und zwar mit einem Gehalt von Krystallalkohol oder Wasser. Es zeigt die typischen Merkmale der Carotinoide, die Autoxydierbarkeit derselben allerdings nur in seinen Lösungen, nicht in krystallisiertem Zustand. Die Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{40}H_{54}O_6$ oder eine sehr ähnliche ausgedrückt wird, läßt die Beziehung zum Carotin und Xanthophyll erkennen.

Zu der physiologischen Bedeutung des Pigmentes gesellt sich ein großes Interesse in rein chemischer Hinsicht, das durch sein eigentümliches Verhalten gegen Alkalien und noch mehr gegen Säuren bedingt ist. Die verschiedenen Carotinoide geben die bekannte tief blaue Farbreaktion nur mit konz. Schwefelsäure. Das Fucoxanthin allein besitzt viel bedeutendere basische Eigenschaften, welche in der Bildung von Oxoniumsalzen zutage treten. Es reagiert so wie ein schwächeres Amin mit Mineralsäure, von 30 prozentiger Salzsäure z. B. wird die ätherische Lösung sofort entfärbt und die sauere Schicht wird prachtvoll blauviolett, in großer Verdünnung himmelblau. Dabei entsteht ein beständiges Farbsalz, welches vier Atome Chlor enthält; zerlegt man das Salz mit Alkali, so enthält das entbundene gelbe Produkt noch ein Atom Chlor.

Sauere Eigenschaften fehlen dem Fucoxanthin; dennoch wird es von methylalkoholischer Kalilauge gebunden und zugleich verändert; setzt man es aus der Alkaliverbindung in Freiheit, so entsteht eine neue gelbe Substanz von sehr charakteristischem Absorptionsspektrum und von derart erhöhten basischen Eigen-

Digitized by Google

schaften, daß ihre ätherische Lösung schon mit ganz verdünnter Säure ein tief blaues Salz abscheidet.

Dieses Verhalten läßt vermuten, daß im Fucoxanthin Pyronringe existieren, deren Äthersauerstoff sich bei der Bildung der schön blauen Salze betätigt. Die Reaktion mit alkoholischem Kali scheint in der Aufspaltung eines Teiles der Pyronkerne zu bestehen; ein Teil der Oxydgruppen bleibt dabei unversehrt; die Verstärkung ihres basischen Charakters kann auf die Bildung von Hydroxylen bei der Aufspaltung zurückgeführt werden.

Es sind nun die folgenden *Carotinoide* isoliert worden:

Carotin $C_{40}H_{56}$; aus der Mohrrübe[1]), aus grünen Pflanzen[2]), aus Braunalgen, aus dem Corpus luteum der Kuh[3]), aus Rindergallensteinen.[4])

Lycopin von derselben Zusammensetzung; aus der Tomate.[5])

Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$; aus Landpflanzen[6]) und Algen.

Lutein von derselben Zusammensetzung; aus Hühnereidotter.[7])

Fucoxanthin $C_{40}H_{54}O_6$; aus Braunalgen.

---

[1]) Wackenroder, Geigers Mag. f. Pharm. **33**, 144 (1831); Zeise, diese Annalen **62**, 380 (1847).

[2]) A. Arnaud, Compt. rend. **102**, 1119 (1886); **104**, 1293 (1899). R. Willstätter und W. Mieg, diese Annalen **355**, 1 (1907).

[3]) H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chem. **83**, 198 (1913).

[4]) H. Fischer und H. Röse, Zeitschr. f. physiol. Chem. **88**, 331 (1913).

[5]) R. Willstätter und H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chem. **64**, 47 (1910).

[6]) R. Willstätter und W. Mieg, diese Annalen **355**, 1 (1907).

[7]) R. Willstätter und H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chem. **76**, 214 (1912).

Digitized by Google

Isolierung.

Im ersten Kapitel ist die Extraktion von Phäophyceen in größerem Maßstab und die Verarbeitung auf Chlorophyll beschrieben worden.

Das Filtrat vom Rohchlorophyll-Talk und die ersten, nicht auf Chlorophyll verarbeiteten Auszüge enthalten das gesamte Fucoxanthin mit einem großen Teile des Xanthophylls und mit Spuren von Chlorophyll. Die Isolierung des Fucoxanthins gelingt im wesentlichen nach demselben Verfahren wie die quantitative Bestimmung der Phäophyceenfarbstoffe. Auf Grund der etwas verschiedenen Verteilung zwischen stark wasserhaltigem Methylalkohol und Äther-Petroläther wird das Fucoxanthin vom Xanthophyll getrennt und zu gleicher Zeit auch von der Hauptmenge farbloser Begleiter, die seine Ausfällung erschweren, nämlich von sehr viel Fett und Wachs. Sie bleiben zum großen Teil in der ätherischen Schicht.

Verteilung von Fucoxanthin und Xanthophyll zwischen Petroläther-Äther (Gemisch gleicher Vol.) und Holzgeist.

	Xanthophyll		Fucoxanthin	
	Extrahiert	Gewaschen mit Äther-Petroläth.	Extrahiert	Gewaschen mit Äther-Petroläth.
65proz. Methylalkohol	beinahe nicht	—	in fünf Malen größtenteils	—
70proz. Methylalkohol	spurenweise	fast alles wird abgegeben	fast ganz in drei Malen	ein wenig wird abgegeben
75proz. Methylalkohol	sehr deutlich	fast alles wird abgegeben	quantitativ in drei Malen	ein wenig wird abgegeben

Die frischen Braunalgen sind gewöhnlich in Mengen von 15—20 kg verarbeitet worden. Die vereinigten fucoxanthinhaltigen Filtrate vom Rohchlorophyll (40 Liter aus 20 kg) werden in Portionen von je 4 Liter in 1 Liter eines Gemisches aus Petroläther vom Siedep. 30—50°

Digitized by Google

(3 Vol.) und Ather (1 Vol.) eingetragen und mit 1,5 Liter Wasser versetzt. Nach dem Durchschütteln ist die wäßrig-acetonige Schicht nur schwach gelblichgrün. Die erhaltenen tief orangegelben Farbstofflösungen werden durch sehr vorsichtiges Waschen, wobei allzu leicht lästige Emulsionen vorkommen, vom Aceton befreit und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis auf 500 ccm Gesamtvolumen eingedampft. Dabei können schon Flocken vom Fucoxanthin ausfallen, man verdünnt wieder mit $^1/_2$ Liter Äther. Nun wird die Trennung der beiden gelben Pigmente vorgenommen durch etwa viermaliges vorsichtiges Ausschütteln mit je 1 Liter 70 prozentigem Holzgeist, der mit Petroläther gesättigt worden, und noch zweimaliges Ausziehen mit der halben Menge. Aus der dunkelbraunen, orangefarbig tingierenden methylalkoholischen Lösung entfernt man mitgeführtes Xanthophyll durch einmaliges Ausschütteln mit der gleichen Menge einer Mischung aus 5 Vol. Petroläther und 1 Vol. Äther. Da diese Waschflüssigkeit einen nicht unerheblichen Teil des Fucoxanthins mitnimmt, so dampft man sie im Vakuum zu einigen Hundert Kubikzentimetern ein, verdünnt mit derselben Menge Ather und zieht aufs neue zweimal mit 70prozentigem Holzgeist aus. Diese letzten Auszüge werden natürlich auch mit Äther-Petroläther gewaschen. Aus allen holzgeistigen Lösungen führen wir nun portionenweise durch vorsichtiges Entmischen das Fucoxanthin in viel Äther über und engen die filtrierte Lösung bei niedriger Temperatur auf gegen 200 ccm ein, d. i. bis fast zur Sirupdicke. Auf Zusatz von niedrig siedendem Petroläther (höchstens 1 Liter) fällt das Fucoxanthin schon in ziemlich reinen, ziegelroten Flocken aus. Die Ausbeute an solchem schon etwa 85 prozentigen Rohprodukt betrug 2 g, d. i. rund die Hälfte des colorimetrisch bestimmten Farbstoffs der Alge; bei der ersten Umkrystallisation aus Methylalkohol verminderte sich die Ausbeute um ein Viertel.

Alle Extrakte und Lösungen sind möglichst rasch und

Digitized by Google

tunlichst unter Luftabschluß aufgearbeitet worden; wir ließen sie nur im Dunkeln, und zwar in ganz vollen, gut verschlossenen Gefäßen stehen.

In diesem Gang der Isolierung sind Reagenzien, welche Mineralbestandteile enthalten (z. B. Brunnenwasser), vermieden, auch keine Trocknung mit Calciumchlorid vorgenommen worden. Bei einigen ersten Versuchen zur Gewinnung von Fucoxanthin haben Willstätter und Forsén solche Vorsicht nicht geübt; vielleicht aus diesem Grunde sind sie zu sonderbaren Beobachtungen gekommen, zu Fucoxanthinpräparaten, welche zwar nach einmaligem und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einheitliche, schöne Prismen vom Schmelzp. 145—150° bildeten, die aber beim Veraschen 3—4 Proz. reines CaO hinterließen.

Reines Fucoxanthin hingegen ist aschefrei.

Wir haben ein reines Präparat einmal aus methylalkoholischer Calciumchloridlösung und ein folgendes Mal aus Methylalkohol umkrystallisiert; die Krystalle gaben uns sodann 2,2 Proz. Asche von Calciumoxyd. Allerdings war unsere Substanzmenge klein und die Abtrennung von der Mutterlauge vielleicht nicht vollständig.

Wenn es auch ungünstig ist, Braunalgen in getrocknetem Zustand für die Gewinnung von Fucoxanthin anzuwenden, so wird es doch nicht ohne Wert sein, auch für diesen Fall unser Verfahren in Kürze anzugeben. Wir extrahierten das Algenmehl im Perkolator mit Sprit und führten das Chlorophyll und andere Begleiter des Fucoxanthins aus dem Perkolate in Petroläther über (durch Entmischen von 4 Liter Perkolat mit 750 ccm Petroläther), um sie zu beseitigen. Dann brachten wir das Pigment aus der alkoholisch-wäßrigen Schicht in Benzol, engten die Lösung im Vakuum ein und verdünnten sie mit Petroläther. Hieraus wurde das Fucoxanthin aufs neue mit wasserhaltigem Alkohol (75-, besser mit 65 prozentigem) extrahiert, um noch mehr

Digitized by Google

von den Fettstoffen und die letzten Beimischungen von Chlorophyll abzutrennen. Endlich ätherten wir den weingeistigen Extrakt aus, konzentrierten die ätherische Lösung wieder im Vakuum und fällten sie mit Petroläther. Die Ausbeute an rohem Fucoxanthin ist schlecht und das Präparat unrein; es enthält noch etwas Xanthophyll und muß mit Hilfe der Verteilung zwischen Holzgeist und Äther-Petroläther gereinigt werden.

Wenn das Algenmehl mehr als einige Wochen alt ist, kann man nicht mehr hoffen, Fucoxanthin daraus zu isolieren. Es haben sich dann Chlorophyllderivate, z. B. eine Substanz vom Spektrum des sogenannten γ-Chlorophylls von Tswett gebildet, welche das Fucoxanthin in die alkoholischen Lösungen begleiten und mit ihm ausgefällt werden. Nur durch sehr verlustreiche fraktionierte Fällung mit Petroläther kann man Fucoxanthin davon trennen.

Beschreibung und Analyse.

Das Rohprodukt von Fucoxanthin war in allen organischen Lösungsmitteln, außer Methylalkohol und Petroläther, sehr leicht löslich. Aus wenig Methylalkohol ließ es sich sehr gut umkrystallisieren und in bläulich glänzenden, braunroten, langen Prismen von monoklinem Habitus erhalten (Fig. 2). Unter dem Mikroskop sind die Krystalle bernsteingelb, und braun, wo mehrere Prismen sich kreuzen; das Pulver ist ziegelrot.

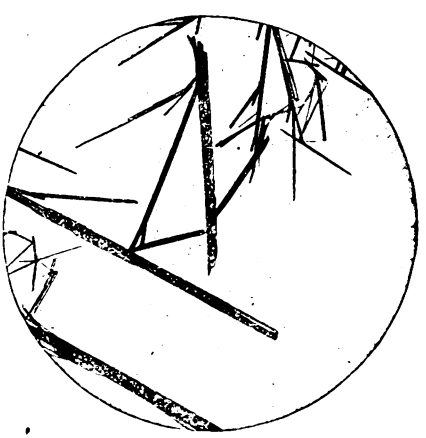


Fig. 2. Fucoxanthin aus Methylalkohol.

Diese Krystalle enthalten 3 Mol. Methylalkohol, der

Digitized by Google

im Vakuumexsiccator vollständig abgegeben wird.[1]) Dabei wird die Substanz hygroskopisch; hat sie aber Wasser angezogen, so ist es nicht mehr möglich, sie davon im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zu befreien. Die Trocknung muß dann in der Wärme ausgeführt werden, am besten bei sehr niedrigem Druck.

Für die folgenden Bestimmungen dienten zwei verschiedene Krystallisationen nach etwa 10 Minuten langem scharfen Abpressen zwischen Filtrierpapier.

I. 0,7674 g verloren 0,1059 g.
II. 0,8171 g „ 0,1119 g.

	Ber. für $C_{40}H_{54}O_6 + 3CH_4O$	Gef. I	Gef. II
$3CH_4O$	13,23	13,79	13,69

In einer sehr charakteristischen zweiten Krystallform tritt Fucoxanthin auf, wenn man seine weingeistige (oder acetonige) Lösung unter Ausschluß von Luft z. B. in Kohlensäureatmosphäre über Wasser aufstellt, nämlich in bläulichglänzenden großen, regelmäßigen sechsseitigen Tafeln (Fig. 3). Sie sind dunkelrot, in der Durchsicht unter dem Mikroskop citronengelb bis rot je nach der Dicke. Für die Analyse wurden diese Krystalle in einen trocknen Strom von Kohlensäure gebracht; sie änderten danach an der Luft

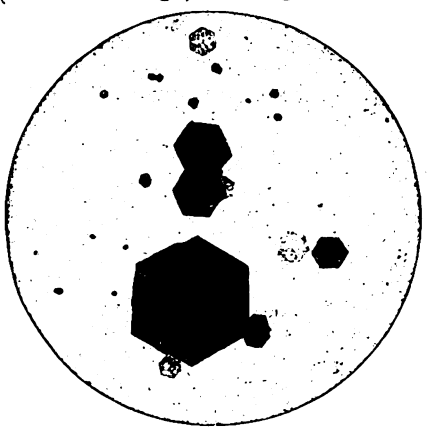


Fig. 3. Fucoxanthin aus verdünntem Alkohol.

[1]) An der Luft erleiden die Krystalle zunächst bedeutende Gewichtsabnahme, die aber dann durch Aufnahme von Wasser zum großen Teil wieder ausgeglichen wird. (Vgl. im folgenden die Beschreibung.)

Digitized by Google

ihr Gewicht nicht, verloren aber Krystallwasser im Hochvakuum bei 105°.

0,13102 g verloren 0,00683 g.

Ber. für $C_{40}H_{54}O_6 + 2H_2O$		Gef.
$2H_2O$	5,41	5,21

Die beiden Krystallisationen des Fucoxanthins lassen sich ineinander überführen. Beim Fällen mit Wasser scheidet die äthyl- oder methylalkoholische oder die Acetonlösung Nädelchen aus; sie gehen innerhalb 5 Minuten in der Flüssigkeit in die sechseckigen Täfelchen des Hydrats über. Umgekehrt verwandeln sich die unter scheinbarer Erhaltung ihrer Krystallform im Hochvakuum getrockneten sechseckigen Tafeln sofort in die Prismen der Verbindung mit Methylalkohol, wenn sie mit diesem z. B. unter dem Mikroskop in Berührung gebracht werden.

Man kann Fucoxanthin auch umkrystallisieren durch tropfenweisen Zusatz von niedrig siedendem Petroläther zu seiner Lösung in wasserfreiem Äther. Er krystallisiert dann ohne Gehalt an Lösungsmittel in derben Nadeln. Durch Holzgeist wird diese Form sofort in die Prismen umgewandelt, welche 3 Mol. CH_3OH enthalten.

Die Zusammensetzung des Fucoxanthins ist mit folgenden Präparaten[1]) ermittelt worden:

[1]) Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Analyse unseres ersten Präparats von Fucoxanthin (aus Fucus, der Anfang Februar gesammelt worden) von allen späteren abwich und für die Formel $C_{40}H_{54}O_5$ stimmte. Das Präparat, zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, war allem Anschein nach rein und besaß den Schmelzpunkt 147°.

I. 0,1048 g gaben 0,2921 CO_2 und 0,0815 H_2O.
II. 0,1049 g „ 0,2922 CO_2 „ 0,0795 H_2O.

	Ber. für $C_{40}H_{54}O_5$	Gef. I	Gef. II
C	78,12	77,79	77,74
H	8,66	8,91	8,68

Da wir kein Präparat von dieser Zusammensetzung mehr erhalten haben, ist es unentschieden geblieben, ob wir in jener Dar-

Digitized by Google

I. und II. Algen im Monat März gesammelt; Fucoxanthin zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 105° getrocknet.

III. Dasselbe Präparat, zwei weitere Male aus Methylalkohol umkrystallisiert, Trocknung wie oben.

IV. Algen im Juni gesammelt; Präparat zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

V. Dieselbe Darstellung, zwei weitere Male aus Äther-Petroläther umkrystallisiert.

I.	0,1290 g	gaben	0,3621	CO_2	und	0,0994	H_2O.
II.	0,1137 g	„	0,3189	CO_2	„	0,0875	H_2O.
III.	0,1284 g	„	0,3586	CO_2	„	0,1010	H_2O.
IV.	0,1375 g	„	0,3848	CO_2	„	0,1081	H_2O.
V.	0,12137 g	„	0,3401	CO_2	„	0,0978	H_2O.

Gefunden	I	II	III	IV	V
C	76,55	76,49	76,17	76,32	76,43
H	8,62	8,61	8,80	8,80	9,01

	Ber. für $C_{40}H_{54}O_6$ [1])	Gefunden im Mittel
C	76,14	76,39
H	8,63	8,77

Die um zwei Wasserstoffatome reichere Formel $C_{40}H_{56}O_6$, welche fordern würde C 75,90 und H 8,93, ist diesen Analysen zufolge weniger wahrscheinlich.

---

stellung eine andere Substanz in Händen hatten. Natürlich wären die Verbindungen mit 6 und 5 At. Sauerstoff einander viel ähnlicher als Carotin und Xanthophyll.

Eine Bildung der späteren Präparate aus $C_{40}H_{54}O_5$ durch Luftoxydation während der Isolierung ist ausgeschlossen, da wir bei den späteren Darstellungen alle Vorsicht gegen Oxydation geübt haben.

Es bleibt also noch zu bestätigen, daß die Zusammensetzung der gelben Phäophyceenpigmente in den verschiedenen Jahreszeiten konstant ist.

[1]) Die gefundenen Werte würden noch besser mit der Formel $C_{41}H_{56}O_6$ (berechnet C 76,35, H 8,76) übereinstimmen. Indessen ziehen wir die Formel mit 40 Kohlenstoffatomen wegen der großen Analogie zwischen Fucoxanthin und Xanthophyll und Carotin vor. — Für eine Methoxylbestimmung hat uns die Substanz leider nicht gereicht.

Digitized by Google

Die Molekulargewichtsbestimmung haben wir mit gleichfalls in der Wärme im Hochvakuum getrockneten Präparaten ausgeführt und zwar nach der kryoskopischen Methode im verbesserten Beckmannschen Apparate (unter Luftabschluß, mit magnetischem Rührer).

In Benzol (Konstante 50); mit einer dreimal umkrystallisierten Substanz:

I. In 10,0 g Benzol gaben 0,1295 g: 0,096° Gefrp.-Erniedr.

In Veratrol (Konstante 63,8); mit einem viermal umkrystallisierten Präparat:

II. In 10,04 g Veratrol gaben 0,1919 g: 0,182° Gefrp.-Erniedr.
III. „ 10,06 g „ „ 0,3605 g: 0,336° „ .

	Ber. für $C_{40}H_{54}O_6$	Gef. I	II	III
Molgew.	630	675	670	680

Der Schmelzpunkt des Fucoxanthins liegt (etwas abhängig[1]) von der Art des Erhitzens) bei 159,5—160,5° (korr.).

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Pigment dieselbe tiefblaue Farbreaktion wie die anderen Carotinoide, ein Tropfen konz. Salpetersäure bewirkt vorübergehend dieselbe Erscheinung und dann sofort Zersetzung.

Das reine Fucoxanthin in Substanz absorbiert keinen Sauerstoff, es war bei wochenlanger Beobachtung der feingepulverten Krystalle gegen Luftsauerstoff beständig. Das aus Holzgeist krystallisierte Präparat zeigt eigentümliche Gewichtsschwankungen an der Luft. Zunächst wird Methylalkohol gegen Wasser vertauscht, danach bewegt sich mit dem Wechsel der Luftfeuchtigkeit das Gewicht zwischen weiten Grenzen. Es scheinen zwei Hydrate aufzutreten, eines mit $2H_2O$, das in trockner Luft beständig ist und eines mit $3H_2O$, dessen Bildung nur in feuchter Luft vollständig wird. Auch nach langem

[1]) Der Schmelzpunkt wird nur richtig und konstant gefunden mit Krystallisationen aus Äther-Petroläther, welche im Hochvakuum bei 105° getrocknet sind. Die aus Methylalkohol umkrystallisierten und ebenso getrockneten Präparate schmelzen weniger scharf und immer ungefähr 10° tiefer.

Digitized by Google

Stehen gehen die Präparate im Hochvakuum bei 110° zum ursprünglichen Gewicht zurück. Die Lösungen des Fucoxanthins hingegen sind empfindlich und verderben namentlich am Lichte leicht. Besonders unbeständig scheint die Lösung in Benzol zu sein, auch eine wäßrig-alkoholische Lösung war nach etwa einer Woche gänzlich ausgebleicht. Dabei entstanden amorphe farblose Oxydationsprodukte, welche nur 60,7 und 63,1 Proz. Kohlenstoff und 7,1 bzw. 7,4 Proz. Wasserstoff enthielten, also etwa der Zusammensetzung $C_{40}H_{54}O_{16}$ und $C_{40}H_{54}O_{14}$ entsprachen.

Oxydationsmittel wirken auf Fucoxanthin lebhaft ein: seine Acetonlösung reduziert Permanganat, die Lösung in 30 prozentiger Salzsäure wird von Wasserstoffsuperoxyd entfärbt, andererseits auch durch Reduktionsmittel wie Zink.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen steht das Fucoxanthin, wie sich schon aus dem Gang seiner Isolierung ergibt, dem Xanthophyll viel näher als dem Carotin. Von der umkrystallisierten Substanz sind in 100 g Methylalkohol beim Kochen 1,66, bei 0° 0,41 g löslich, viel weniger als vom Rohprodukt.

Die Krystalle lösen sich ziemlich schwer in Äther, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, reichlich in Äthylalkohol.

Die Lösungen weisen keine Fluorescenz auf.

Die ätherische Lösung ist orangegelb, rein gelb tingierend, die alkoholische Lösung ist etwas rotstichiger und tingiert bräunlich gelb; viel mehr rot ist Fucoxanthin in Schwefelkohlenstoff.

Um hinsichtlich der Farbintensität Fucoxanthin mit Carotin und Xanthophyll zu vergleichen, wandten wir eine Lösung von 5×10^{-5} Molen in 1 Liter Äther an: 50 mm Fucoxanthinschicht waren äquivalent 80 mm der entsprechenden Lösung von Carotin in Petroläther und 108 mm Xanthophyll in Äther sowie 85 mm der Kaliumbichromatlösung (2 g in 1 Liter Wasser), welche für die

Digitized by Google

colorimetrische Bestimmung dieser gelben Pigmente empfohlen worden ist.[1])

Das *Absorptionsspektrum* des Fucoxanthins ist nach der Lage der Bänder dem Xanthophyllspektrum ähnlich, aber es ist verschwommener und weist am Ende des sichtbaren Gebietes eine viel weiter ins Indigblau reichende Absorption auf, so daß schon bei mäßiger Schichtdicke der zweite Absorptionsstreifen mit der Endabsorption verschmilzt.

Bei der 20 mm-Schicht der angewandten Lösung beobachten wir eine verschwommene Absorption von $\lambda = 498\ \mu\mu$ bis zum Ende. Darin hebt sich zuerst ein dunklerer, dann ein etwas weniger dunkler Streifen heraus, beide unscharf begrenzt.

0,005 g Fucoxanthin in 1 Liter Alkohol

Schichtdicke in mm	10	20
Band I	492 . . . 476 .	498 . 492 — — 473 . .
„ II	467 . . . 451 .	462 . . . 443 .
Endabsorption	—	—

Verhalten gegen alkoholische Kalilauge.

Das Verhalten des Fucoxanthins gegen Alkalien ist sehr merkwürdig. Sauere Eigenschaften zeigt es nicht, es geht aus Äther gar nicht in wäßrige Lauge über, es wird von 50 prozentiger Kalilauge oder festem Bariumhydroxyd nicht angegriffen und reagiert nicht mit Natriummetall. Hingegen wirken alkoholische Alkalien auf Fucoxanthin ein, und zwar konzentrierte sofort, verdünnte langsamer, aber schließlich auch vollständig. Übergießt man die Krystalle mit der konz. methylalkoholischen Lauge, so lösen sie sich rasch, viel leichter als in Methylalkohol allein. Daß eine Bindung des Fucoxanthins erfolgt, bemerkt man beim Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit, sie gibt nur sehr wenig Farbstoff an Äther ab. Nach siebenmaligem Ausäthern beispielsweise war

[1]) Willstätter u. Stoll, a. a. O., S. 106.

Digitized by Google

aller Methylalkohol entfernt und das Kaliumhydroxyd in fester Form abgeschieden, den größten Teil des Farbstoffs enthaltend. Die Verbindung des Fucoxanthins mit dem Alkali wird durch Wasser zerlegt, aber das Fucoxanthin daraus nicht unverändert in Freiheit gesetzt. Es zeigt außerordentliche Erhöhung seiner basischen Eigenschaften und eine auffallende Änderung des Absorptionsspektrums.[1]) Beim Versetzen der alkalischen Masse mit Wasser und Äther entsteht eine ätherische Lösung des Pigmentes, welche mit viel verdünnterer Säure ein blaues Salz bildet als Fucoxanthin selbst. 16 prozentige Salzsäure färbt sich tiefblau an, 3 prozentige noch merklich, indem sie eine große Menge blauer Flocken ausscheidet, 0,5 prozentige nimmt tiefere Farbe an als 3 prozentige, noch 0,001 prozentige Säure wird mit einer konz. ätherischen Lösung blau. Die Fällung des Chlorides wird fast quantitativ auf Zusatz von Petroläther, Äther und salzsauere Schicht werden entfärbt, da das Salz offenbar nur in ätherhaltiger oder andererseits in sehr verdünnter Säure löslich ist.

Die ätherische Lösung des aus methylalkoholischer Kalilauge isolierten Pigments zeigt ein blasseres und grünstichigeres Gelb; sie scheint sehr empfindlich gegen atmosphärischen Sauerstoff zu sein. Das Spektrum weist zwei scharfe, weit gegen Violett verschobene Bänder auf.

a) 0,01 g Fucoxanthin in 2 Liter Alkohol + 2 Liter methylalkoholischer Kalilauge.

b) 0,01 g daraus isolierten Pigmentes in 8 Liter Alkohol.

Schichtdicke in mm	a	b	
	10	10	20
Band I	461 — — 451	458 . . . 448	460 — — 446
„ II	435 — — 423	433 . . 420	433 — — 419

[1]) H. Kylin [Zeitschr. f. physiolog. Chem. 82, 228 (1912)] und M. Tswett [Ber. d. d. chem. Ges. 24, 340 (1906)] haben schon bemerkt, daß Fucoxanthin von Alkalien angegriffen wird. Tswett beobachtet nach der Reaktion ein einziges dunkleres Absorptionsband zwischen 460 und 445 $\mu\mu$.

Digitized by Google

Im Gegensatz zum Fucoxanthin ist Xanthophyll gegen alkoholische Kalilauge beständig; es war wichtig, dies festzustellen, da bei mehreren Methoden für seine Isolierung Gelegenheit zur Veränderung durch Alkali gegeben wäre. Wir haben ein Präparat von Xanthophyll unter Vermeidung der Anwendung von Alkalien dargestellt und auf die reine Substanz konz. methylalkoholisches Kali einwirken lassen. Nach der Wiedergewinnung gab das Pigment in ätherischer Lösung ebenso wie vor der Behandlung nur eine sehr schwache Blaufärbung mit 30 prozentiger Salzsäure. Den Schmelzpunkt des angewandten Präparates fanden wir nach starkem Sintern bei 167—167,5° (unkorr.), den Schmelzpunkt des mit Alkali behandelten bei 167,5—168,5°. Erst beim Erhitzen beginnt eine Einwirkung der konz. alkoholischen Lauge auf das Xanthophyll.

Es ist bemerkenswert, daß sich Xanthophyll aus seiner Lösung in methylalkoholischer Kalilauge, obwohl es darin nicht verändert wird, doch nur sehr träge und unvollständig mit Äther extrahieren läßt. Es scheint sich also doch in lockerer Bindung mit dem Alkali darin zu befinden.

Chlorhydrat des Fucoxanthins, $C_{40}H_{54}O_6 \cdot 4HCl$.

Die alkoholische Lösung des Fucoxanthins wird mit einem Tropfen starker Salzsäure allmählich tiefblau, die ätherische Lösung wird beim Durchschütteln mit 30 prozentiger Salzsäure entfärbt, wobei die Säure prachtvoll violettblaue, in großer Verdünnung himmelblaue Farbe annimmt. Ebenso verhält sich 40 prozentige Schwefelsäure, starke Salpetersäure nimmt gleichfalls Fucoxanthin mit blauer Farbe auf, zerstört aber das Pigment rasch und gibt sofort wieder ein gelbes Produkt an Äther ab. Auch mit ätherischer Pikrinsäure findet in einigen Minuten solche Salzbildung statt. Verdünntere Säuren (z. B. 25 prozentige Salzsäure) wirken langsamer ein; Salzsäure von weniger als 20 Proz. HCl reagiert aber nicht mehr mit einer frischen Fucoxanthinlösung.

Digitized by Google

Die Chlorwasserstoffverbindung wird durch ätherische Salzsäure in blauen Flocken mit prachtvollem kupfrigem Glanz gefällt, welche beim Trocknen an der Luft Chlorwasserstoff verlieren. Wird das Produkt in Chlorwasserstoffatmosphäre über Chlorcalcium getrocknet, so enthält es vier Mol. Chlorwasserstoff. Es schmilzt nach starkem Sintern unscharf bei 215°. Beim Erhitzen mit Kalk tritt ein leichtflüchtiges Destillat auf, dessen Geruch an Naphthalin erinnert.

I. 0,07884 g gaben 0,05762 AgCl (mit CaO bestimmt).
II. 0,04917 g „ 0,03696 AgCl („ CaO „).

	Ber. für	Gef.	
	$C_{40}H_{54}O_6 . 4HCl$	I	II
Cl	18,27	18,17	18,59

Das Chlorid löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht mit indigblauer Farbe. Beim Schütteln mit Äther und Bicarbonatlösung entsteht eine grünstichig gelbe ätherische Lösung, die schon mit 10 prozentiger Salzsäure zu reagieren beginnt und die das Fucoxanthin nicht unverändert enthält. Nach dem Abdampfen und Trocknen wies das Produkt nämlich einen Chlorgehalt von 5,22 Proz. auf, während sich für die Aufnahme von 1 Mol. HCl 5,32 Proz. berechnet. Es ist also Bindung von Chlorwasserstoff erfolgt.

Das durch methylalkoholische Kalilauge veränderte Fucoxanthin reagiert in ähnlicher Weise mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure; ein Überschuß des Reagens ist zu vermeiden, das Salz ist darin löslich, andererseits ist es in ätherhaltiger Salzsäure weniger löslich als das Chlorhydrat des Fucoxanthins. Die im Chlorwasserstoffstrom getrocknete Fällung enthielt nur wenig mehr Chlor als das oben beschriebene Chlorid, nämlich 19,65 und 19,03 Proz.

Jodid des Fucoxanthins, $C_{40}H_{54}O_6J_4$.

Fucoxanthin addiert Jod in Schwefelkohlenstoff augenblicklich, in Äther langsamer; die Lösung färbt sich dabei grün, aus dem Schwefelkohlenstoff scheiden

Digitized by Google

sich dunkle Öltropfen ab, aus der ätherischen Lösung rasch krystallinisch erstarrende Öltröpfchen oder sogleich Klumpen derber Krystalle.

Es scheint nicht möglich zu sein, ein Dijodid zu erhalten; wendet man zu geringe Mengen von Jod an, so tritt neben unverändertem Fucoxanthin das Tetrajodid auf. Die Analysenpräparate wurden mit ätherischen Lösungen der Komponenten dargestellt, und zwar I mit überschüssigem, II mit zu wenig Jod und III aus der Mutterlauge des vorigen mit mehr Jod ausgefällt. Die Präparate II und III sind als Rohprodukte analysiert, I aus Chloroform mit Petroläther umgefällt worden.

I. 0,1049 g gaben 0,0925 AgJ (nach Carius).
II. 0,08084 g „ 0,06610 AgJ („ „).
III. 0,06919 g „ 0,0584 AgJ („ „).

	Ber. für $C_{40}H_{54}O_6J_4$	Gef.[1]) I	II	III
J	44,61	47,66	44,20	45,69

Das Jodid krystallisiert in violettschwarzen kurzen, zugespitzten Prismen mit kupfrigem Glanz, die unter dem Mikroskop graues bis blaugrünes Licht hindurchlassen. Die Substanz ist in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich mit tiefblauer Farbe, etwas schwerer in Benzol, schwer löslich in Äther. Sie schmilzt nach kurzem Sintern bei 134—135° (korr.).

[1]) Die Präparate I und III konnten, da sie mit Jodüberschuß dargestellt waren, etwas mitgefälltes Jod enthalten.

Digitized by Google

Über Ester der Succinylobernsteinsäure und ihre Reaktionen gegen Ammoniak und primäre Amine;

von *Hans Liebermann.*

[Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.][1])

(Eingegangen am 10. März 1914).

Die Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäuredialkylester, die zur Dinatriumverbindung des betreffenden Succinylobernsteinsäuredialkylesters führt, läßt sich sehr beschleunigen, wenn man dem Gemisch eine nicht zu geringe Menge Essigester zufügt und zum Sieden erhitzt. So lassen sich in wenigen Stunden und meist in ziemlich guter Ausbeute — mit Hilfe derjenigen Essigsäurealkylester, die die gleiche Alkylgruppe besitzen, wie der zu kondensierende Bernsteinsäuredialkylester — außer dem schon bekannten Dimethyl- und Diäthylester der Succinylobernsteinsäure auch ihre bisher noch nicht beschriebenen Dipropyl-, Diisobutyl- und Diallylester in Form ihrer Natriumverbindungen darstellen; aus den wäßrigen Lösungen der letzteren werden die betreffenden freien Ester beim Ansäuern abgeschieden.

Diese neuen Ester der Succinylobernsteinsäure ähneln in ihren äußeren Eigenschaften, ihrer Löslichkeit in organischen Mitteln, in der Färbung ihrer Lösungen mit Eisenchlorid, wie zu erwarten, sehr den schon bekannten. In verdünntem Ammoniakwasser lösen sich die Succinylobernsteinsäuredialkylester schon in der Kälte mit gelber

[1]) Auszug aus der, der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde der Technischen Hochschule Berlin eingereichten Habilitationsschrift. Für verschiedene Verbindungen habe ich in dieser Abhandlung eine andere Formulierung gewählt als in der Habilitationsschrift; hierzu veranlaßten mich in erster Linie freundliche briefliche Mitteilungen von Herrn Prof. H. Kauffmann, für welche ich demselben auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchte.

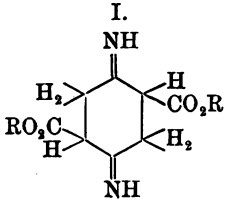
Digitized by Google

Farbe,[1]) am leichtesten der Dimethylester, etwas schwerer der Diäthyl-, Dipropyl- und Diallylester, sehr wenig der Diisobutylester. Beim baldigen Ansäuern dieser ammoniakalischen Lösungen fallen die Succinylobernsteinsäuredialkylester wieder aus.

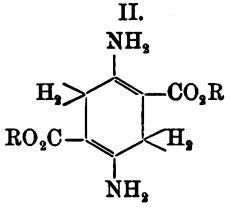
Bei der Darstellung des Dipropyl- und Diisobutylesters der Succinylobernsteinsäure wurden als Nebenprodukte die entsprechenden Monoalkylester in krystalliner Form gewonnen; sie unterscheiden sich von den zugehörigen Dialkylestern durch ihre Löslichkeit in Sodalösung, ihre leichte Löslichkeit in Alkohol, ihre geringere Löslichkeit in Benzol und durch höheren Schmelzpunkt. Während ferner die alkoholischen Lösungen der Succinylobernsteinsäuredialkylester stark blau fluorescieren, zeigen die Lösungen der Monoalkylester schwächere und grüne Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die alkoholischen Lösungen der Dialkylester violettrot, die der Monoalkylester violettblau.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Succinylobernsteinsäurediäthylester erhielt v. Baeyer eine intensiv gelbe Verbindung,[2]) die er als p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester (II; R = C_2H_5) auffaßte.[3]) Derselbe ist aus dem primär gebildeten Diimin des Succinylobernsteinsäurediäthylesters (I; R = C_2H_5) durch Wanderung der zwei labilen α-Wasserstoffatome an die Iminogruppen entstanden:

I.



II.



[1]) Entgegen der, in das Beilsteinsche Handbuch übergegangenen, Angabe von F. Herrmann (diese Annalen **211**, 313 [1882]), nach der Succinylobernsteinsäurediäthylester in NH_3-Wasser unlöslich ist.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 430 (1886).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2687, 2699 (1891).

Digitized by Google

Diese Baeyersche Diaminformel erklärt die Farbigkeit der Substanz in befriedigender Weise; denn die in Parastellung befindlichen und sich daher in ihrer Wirksamkeit noch verstärkenden[1]) auxochromen Aminogruppen können in Verbindung mit der Kette $C{=}C{-}C{<}^{O}_{OR}$ sehr wohl Farbe hervorrufen.

Analoge intensiv farbige — orangegelbe oder grünlichgelbe — Ammoniakprodukte erhielt ich beim Dipropyl-, Diisobutyl- und Diallylester der Succinylobernsteinsäure. Als diese farbigen p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredialkylester in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Kali — 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Ester — gekocht wurden, wurden sie nicht, wie erwartet, zu einer p-Diaminodihydroterephthalsäure verseift, sondern in farblose Isomere übergeführt. Diese schön krystallisierenden farblosen Ammoniakderivate verändern sich auch bei längerem Aufbewahren in festem Zustande nicht. Ihre Rückverwandlung in die entsprechenden farbigen Isomeren findet statt durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, der bei der gleichen Temperatur liegt, wie der des farbigen Isomeren, ferner beim Belichten ihrer Lösungen in organischen Mitteln, wie Alkohol, Benzol, Chloroform: die ursprünglich farblosen Lösungen, die sich im Dunkeln nicht verändern, werden am Sonnenlicht allmählich gelb, und beim Konzentrieren dieser gelben Lösungen krystallisieren die farbigen Ammoniakprodukte aus.

Es dürfte am plausibelsten sein, die farblosen Ammoniakabkömmlinge der Succinylobernsteinsäureester als ihre Diimine (I) zu betrachten. Die festen Succinylobernsteinsäuredialkylester, in denen ausschließlich oder wenigstens wesentlich die Diketoformen vorliegen,[2]) sind farblos oder schwach farbig; da die Iminogruppen schwächere Chromophore als die Carbonyle sind,[3]) so

[1]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2724 (1906).

[2]) Drude, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 940 (1897).

[3]) R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4607 (1904); **38**, 2246 (1905).

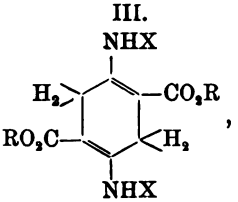
Digitized by Google

ist es verständlich, daß die Diimine keine Farbe besitzen.

Aus dem Methylester der Succinylobernsteinsäure wurde, im Gegensatz zu den anderen untersuchten Alkylestern, durch direkte Einwirkung von Ammoniak das farblose Imin erhalten. Durch kurzes Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 30—40° oder durch Kochen mit Eisessig oder mit Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, werden sämtliche Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Succinylobernsteinsäuredialkylester — die farbigen wie die farblosen — in die entsprechenden Succinylobernsteinsäuredialkylester zurückverwandelt. — Beim Erhitzen auf höhere Temperatur im offenen Gefäß gehen diese Ammoniakverbindungen, unter Wegoxydation zweier Wasserstoffatome durch den Luftsauerstoff, in die entsprechenden p-Diaminoterephthalsäureester über.

Ähnlich wie mit Ammoniak lassen sich die Succinylobernsteinsäuredialkylester mit einer großen Reihe von Substanzen, die eine primäre Aminogruppe enthalten, kondensieren; die dabei gebildeten, gut krystallisierenden Körper, die zwar farbig sind, deren Farbe aber meist nicht besonders tief ist, sind durch Kondensation eines Moleküls Succinylobernsteinsäureester mit zwei Molekülen Amin entstanden; sie dürfen in Analogie mit den farbigen Ammoniakderivaten als p-Dialkylamino- bzw. p-Diarylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredialkylester aufgefaßt werden. Ihre Konstitution entspricht also der Formel

III.



,

in welcher X ein Alkyl oder Aryl, R ein Alkyl bedeutet; die beiden Aminowasserstoffe lassen sich nach der Zere-

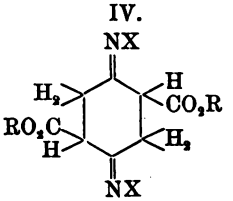
Digitized by Google

witinoffschen Methode[1]) nachweisen und, z. B. gegen Benzoylreste, austauschen.

Einige p-Diarylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester, die orangefarben sind, existieren noch in einer rosafarbigen Form, die durch Krystallisation aus gewissen Mitteln zu erhalten ist und oberhalb einer bestimmten — weit unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung liegenden — Temperatur ohne Gewichtsverlust in die orange Form übergeht.

Die Kondensationsprodukte des Succinylobernsteinsäurediäthylesters mit aliphatischen Aminen kommen außer in farbigen noch in farblosen Formen vor; dieselben sind nach den gleichen Methoden, wie für die Ammoniakderivate beschrieben, ineinander umwandelbar. Letzteren analog dürften die farblosen Formen als Dialkylimine des Succinylobernsteinsäurediäthylesters

IV.



zu betrachten sein.

Die Kondensation der Succinylobernsteinsäuredialkylester mit *aliphatischen* Aminen findet statt, wenn die Ester mit den betreffenden Aminen in alkoholischer oder weniger gut in wäßriger Lösung unter Druck längere Zeit bei 100° erhitzt werden. Mit *aromatischen* Aminen kondensieren sich die Succinylobernsteinsäuredialkylester schon beim kurzen Kochen im offenen Gefäß in Eisessig oder einem Gemisch von Eisessig und wenig Alkohol, wobei meist die Lösung zu einem Brei des betreffenden Kondensationsproduktes erstarrt.

Bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salzsäure werden diese sämtlichen Kondensationsprodukte in ihre

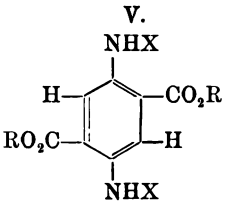
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2023 (1907); 41, 2233 (1908).

Digitized by Google

Komponenten: Succinylobernsteinsäureester und Amine gespalten. —

Nimmt man die Kondensation von Succinylobernsteinsäureestern und Arylaminen in Eisessig und viel Alkohol bei genügendem Luftzutritt vor, so entstehen häufig statt der p-Diarylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäureester Substanzen, die sich von letzteren durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffatome unterscheiden, und die als p-Diarylaminoterephthalsäureester

V.



aufzufassen sind. Auch durch trocknes Erhitzen auf die Schmelztemperatur lassen sich in einigen Fällen p-Dialkyl- und p-Diarylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäureester in die entsprechenden p-Dialkyl- bzw. p-Diarylaminoterephthalsäureester überführen; in allen Fällen gelingt aber diese Umwandlung durch Oxydation mit Jod (2 Atome) in kochender alkoholischer oder amylalkoholischer, auch in Acetonlösung. Aus den p-Di-aminoarylaminodihydroterephthalsäureestern:

$$C_6H_4(CO_2R)_2(NH.Ar''.NH_2)_2, \qquad (Ar'' = C_6H_4 \text{ usw.})$$

die in den beiden Seitenketten noch eine Aminogruppe enthalten, entstehen bei der Oxydation mit Jod in Alkohol die darin löslichen Jodide der p-Di-aminoarylaminoterephthalsäureester:

$$C_6H_2(CO_2R)_2.(NH.Ar''.NH_2.HJ)_2;$$

beim Eingießen ihrer alkoholischen Lösungen in Wasser, das eine genügende Menge Natriumacetat enthält, scheiden sich die freien Ester quantitativ ab.

Die Konstitution der p-Dialkyl- und p-Diarylaminoterephthalsäureester ergibt sich aus der Methode ihrer Darstellung, die darin besteht, daß den p-Dialkyl- bzw. p-Diarylaminodihydroterephthalsäureestern mittels Halo-

Digitized by Google

gens zwei Wasserstoffatome entzogen werden, und die analog der Darstellungsmethode für den p-Diaminoterephthalsäureester $C_6H_2(CO_2R)_2(NH_2)_2$, dessen Konstitution v. Baeyer[1]) bewiesen hat, aus seinem Dihydroester ist. Sie enthalten in ihrem Molekül zwei aktive Wasserstoffatome, die nach der Methode von Zerewitinoff nachweisbar und z. B. durch Benzoylreste ersetzbar sind; die gut krystallisierenden Benzoylverbindungen sind farblos bis gelb. Durch Kochen mit Alkalien werden die Ester zu p-Dialkyl- bzw. p-Diarylaminoterephthalsäuren verseift.

Diese p-Dialkyl- und p-Diarylaminoterephthalsäureester sind schön krystallisierende, stark farbige Substanzen; ihre Farbe ist meist viel intensiver als die der entsprechenden um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindungen; von letzteren unterscheiden sie sich auch meist durch größere Löslichkeit in organischen Mitteln und tieferen Schmelzpunkt. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die einfachen p-Diarylaminoterephthalsäureester farblos, indem offenbar Salzbildung eintritt; beim Verdünnen mit Wasser erfolgt Hydrolyse und die unveränderten Ester fallen aus. Die p-Di*alkyl*aminoterephthalsäureester fallen beim Zugeben von Wasser zu ihren hellgrünen Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure nicht aus; ihre Abscheidung erfolgt erst nach Zugabe einer zur Abstumpfung der Schwefelsäure ausreichenden Menge Natriumacetat. Die starke Farbigkeit dieser p-Diaryl- und p-Dialkylaminoterephthalsäureester dürfte darauf beruhen, daß ihr Molekül aus einem Benzolkern mit zwei in Parastellung befindlichen und daher sich verstärkenden Auxochromen — Aryl- bzw. Alkylaminogruppen — und zwei Chromophoren — Carboxalkylgruppen — besteht.

Einige p-Diarylaminoterephthalsäurediäthylester zeigen die Eigenschaft, in zwei total verschiedenfarbigen Formen zu existieren. Schon Häussermann und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 430 (1886).

Digitized by Google

Martz[1]) haben beobachtet, daß der p-Diaminoterephthalsäurediäthylester, $C_6H_2(CO_2C_2H_5)_2(NH_2)_2$, selbst in zwei verschiedenfarbigen Formen, einer gelben labilen und einer orangeroten stabilen vorkommt. Mir ist es nun gelungen, ähnliche verschiedenfarbige Formen, deren Farbenunterschied aber oft ein viel größerer ist als beim p-Diaminoterephthalsäureester, beim p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester,

$$C_6H_2\begin{cases}(CO_2C_2H_5)_2\\(NHC_6H_5)_2\end{cases},$$

beim p-Di-α- und p-Di-β-naphthylaminoterephthalsäurediäthylester,

$$C_6H_2\begin{cases}(CO_2C_2H_5)_2\\(NHC_{10}H_7)_2\end{cases},$$

beim p-Di-2-aminophenylaminoterephthalsäurediäthylester,

$$C_6H_2\begin{cases}(CO_2C_2H_5)_2\\(NH.\underset{(1)}{C_6H_4}.\underset{(2)}{NH_2})_2\end{cases},$$

und p-Di-2-aminotolylaminoterephthalsäurediäthylester,

$$C_6H_2\begin{cases}(CO_2C_2H_5)_2\\(NH.\underset{(1)}{C_7H_6}.\underset{(2)}{NH_2})_2\end{cases},$$

darzustellen. Für jeden dieser fünf Ester existiert mindestens ein im experimentellen Teil beschriebenes Verfahren, nach dem man es in der Hand hat, nach Belieben die eine oder die andere Form zu erhalten, die im trocknen Zustande bei Zimmertemperatur meist beide haltbar sind. Bei höherer Temperatur ist jedoch von den beiden Formen bloß diejenige beständig, deren Farbe mehr nach dem roten Ende des Spektrums zu liegt; in diese stabile Form geht die andere oberhalb einer für jeden dieser fünf Ester etwas verschiedenen Temperatur — die aber tief unter seinem Schmelzpunkt liegt: 80 bis 130° — ohne Gewichtsverlust über. So entsteht aus

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2984 (1893).

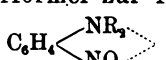
Digitized by Google

der violetten Form des p-Di-2-aminophenylaminoterephthalsäurediäthylesters bei 120° die gelbe. Es gelingt in allen Fällen, die stabilen Formen in die bloß unterhalb einer bestimmten Temperatur beständigen durch vorsichtige Umkrystallisation oder durch Umfällen zurückzuverwandeln. Die Lösungen der beiden verschiedenen Formen dieser Ester in organischen Mitteln besitzen gleiche Farbe. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und Phenol wurden diese Ester monomolekular befunden.

Auch einige Methyl- und Propylester von p-Diarylaminoterephthalsäuren lassen sich in je zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten.

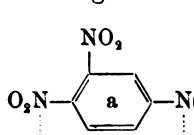
Für diese Chromoisomerie läßt sich eine Deutung geben, welche sich an die Erklärung lehnt, die von Hantzsch[1]) für die von ihm eingehend studierte Chromoisomerie von Nitranilinen versucht und von Kauffmann[2]) im wesentlichen adoptiert worden ist.

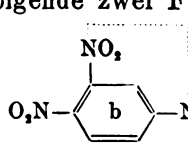
Nach Hantzsch[1]) „kann als einzige Basis für die „Erklärung der Isomerie der Nitraniline die Erweiterung „der üblichen Strukturformel zur Nebenvalenzformel:



„dienen".

Die Isomerie der Nitraniline ist eine Valenzisomerie, die in der verschiedenen Betätigung von Nebenvalenzen ihren Grund hat. So ergeben sich beispielsweise, um bloß einen der einfachsten Fälle ins Auge zu fassen, für das 3,4-Dinitrodiäthylanilin, das in einer gelben und einer orangen Form auftritt, folgende zwei Formeln:





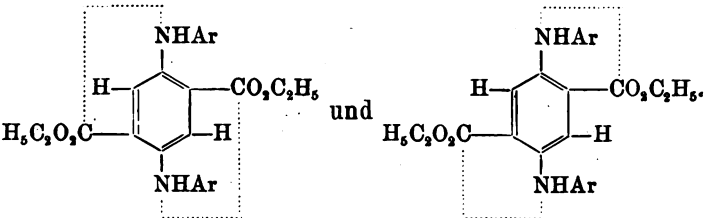
a für die gelbe, b für die orange Form.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1669 (1910).

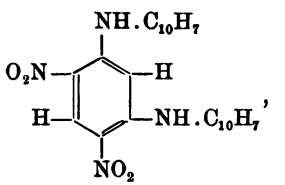
[2]) Valenzlehre S. 512.

Digitized by Google

In entsprechender Weise kann man nun die beiden verschiedenartigen Formen der p-Diarylaminoterephthalsäurediäthylester etwa durch folgende Formeln darstellen:



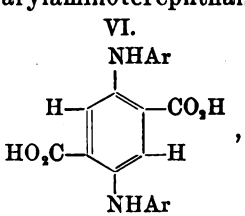
Eine ähnliche Chromoisomerie haben Sudborough und Picton[1]) beobachtet beim 1,3-Di-α- und 1,3-Di-β-naphthylamino-4,6-dinitrobenzol,



Substanzen, die den eben besprochenen insofern in ihrer Konstitution sehr ähnlich sind, als sie auch je zwei gleiche Auxochrome und Chromophore am Benzolkern enthalten.

Die p-Dialkyl- und p-Diarylaminoterephthalsäuren entstehen in der Form ihrer Alkalisalze aus den zugehörigen Estern, wenn man letztere in alkoholischer Lösung bzw. Suspension mit kaustischem Alkali kocht. Die einfachen p-Diarylaminoterephthalsäuren,

VI.



sind tief rotviolette bis blaue, hochschmelzende, in Wasser unlösliche, zweibasische Säuren, die gelbgrüne Alkalisalze bilden. Durch Berührung mit konz. Schwefelsäure

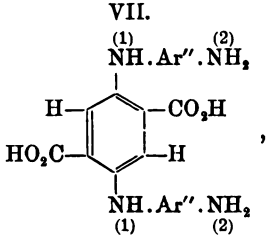
[1]) Proc. chem. Soc. 22, 84 (1906); Journ. chem. Soc. 89, 583 (1906).

Digitized by Google

werden sie weiß, indem die Stickstoffatome durch Übergang in den fünfwertigen Zustand ihre auxochromen Fähigkeiten einbüßen; die gebildeten Sulfate zerfallen durch Wasserzusatz wieder in die Komponenten. In den gewöhnlichen organischen Mitteln lösen sie sich in der Hitze meist nur in geringem Grade mit *gelber* Farbe, um sich beim Abkühlen wieder in violetten oder blauen Krystallen abzuscheiden. Zur Umkrystallisation eignet sich Nitrobenzol, bei einigen auch Amylalkohol. — Das Vorhandensein zweier Aminowasserstoffe in den p-Diarylaminoterephthalsäuren läßt sich durch Austausch derselben gegen Benzoyl- oder Nitrosogruppen nachweisen. Die p-Dinitrosoanilidoterephthalsäure ist weiß, die p-Dibenzoylanilidoterephthalsäure gelb.

Diejenigen p-Diarylaminoterephthalsäuren, die in den Seitenringen noch je einen Aminorest in Orthostellung enthalten:

VII.



sind gelb- oder olivbraune, in Wasser und organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Substanzen; ihre Lösungen in konz. Schwefelsäure sind intensiv blau oder grün und zeigen rote Fluorescenz.

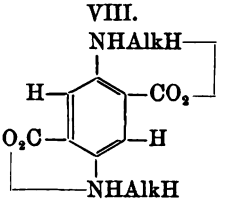
Die bisher untersuchten p-Dialkylaminoterephthalsäuren, die p-Dimethylamino- und p-Diäthylaminoterephthalsäure, sind in festem Zustande farblos oder nahezu farblos[1]); es muß ihnen deshalb eine andere Konstitution zukommen als ihren farbigen Estern und als den farbigen p-Diarylaminoterephthalsäuren. Es dürften in den p-Di-

[1]) In jüngster Zeit ist mir im Verein mit Frl. O. Labenska die Darstellung einer Reihe von p-Dialkylaminoterephthalsäuren geglückt, die in farblosen und in farbigen, meist roten Formen existieren; hierüber soll demnächst Näheres berichtet werden.

Digitized by Google

alkylaminoterephthalsäuren innere betainartige Salze der Struktur

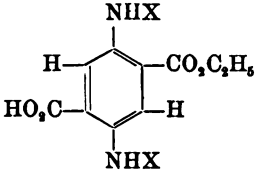
VIII.



vorliegen, die farblos sind, da der Stickstoff nicht mehr drei- sondern fünfwertig ist.[1]) Außer durch ihre Farblosigkeit unterscheiden sich die p-Dialkylaminoterephthalsäuren von den p-Diarylaminoterephthalsäuren durch ihre größere Löslichkeit. Doch sind die Lösungen beider Gruppen von Säuren gelb bis orange (nach der Konzentration) gefärbt. Bei der Bildung von Metallsalzen wird der betainartige Ring der p-Dialkylaminoterephthalsäuren gesprengt werden; die Metallsalze der p-Dialkyl- besitzen also die gleiche Konstitution wie die der p-Diarylaminoterephthalsäuren; so erklärt sich, daß z. B. Alkali- und Erdalkalisalze der farblosen p-Dialkylaminoterephthalsäuren farbig und im Aussehen den entsprechenden Salzen der p-Diarylaminoterephthalsäuren recht ähnlich sind. — Die p-Dialkyl- und p-Diarylaminoterephthalsäuren lösen sich in wäßriger Natriumacetatlösung; aus diesen heiß gesättigten Lösungen krystallisieren beim Abkühlen die betreffenden freien Säuren aus.

Wendet man bei der Verseifung der p-Diaryl- und p-Dialkylaminoterephthalsäurediäthylester auf 1 Mol. Ester bloß 1 Mol. Kalihydrat an, so erhält man bisweilen die entsprechenden Estersäuren:

IX.

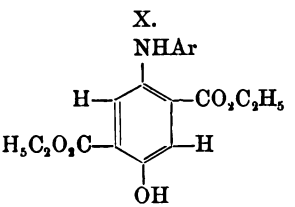


[1]) H. Kauffmann, Valenzlehre S. 486.

Digitized by Google

Sie sind orangerot und verhalten sich wie einbasische Säuren. Sie zeigen einen höheren Schmelzpunkt und lösen sich in organischen Mitteln schwerer als die Diäthylester. In Natriumacetatlösung lösen sich diese wasserunlöslichen Estersäuren mit orangegelber Farbe; diesen Lösungen lassen sich die freien Estersäuren durch Extraktion mit z. B. Benzol entziehen.

Beim Kochen einer eisessigsauer-alkoholischen Lösung von Succinylobernsteinsäurediäthylester (1 Mol.) und Jod (2 Atome) mit einer solchen eines Arylamins (3—4 Mol.) entstehen in vielen Fällen neben p-Diarylaminoterephthalsäureestern als Hauptprodukte Arylamino-p-oxyterephthalsäureester,



,

es sind dies orangefarbene bis rote, gut krystallisierende Körper, die sich von den entsprechenden p-Diarylaminoterephthalsäureestern durch größere Löslichkeit in organischen Mitteln und tieferen Schmelzpunkt unterscheiden. Ihre Zusammensetzung folgt aus ihren Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen; dieselben stimmen auf die allgemeine Form:

$$C_{12}H_{16}O_6 + NH_2Ar - (H_2O + H_2),$$

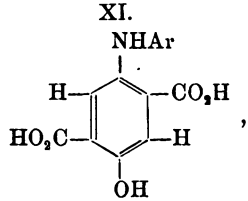
d. h. auf Substanzen, die durch Kondensation eines Moleküls Succinylobernsteinsäurediäthylester mit 1 Mol. Amin unter Austritt eines Moleküls Wasser und Verlust zweier Wasserstoffatome entstanden sind. Die Auffassung der so gebildeten Körper als Arylamino-p-oxyterephthalsäureester ergibt sich aus ihrer Darstellungsweise in Analogie damit, daß durch Wegoxydation zweier Wasserstoffe aus Succinylobernsteinsäureester selbst p-Dioxyterephthalsäureester, aus den Kondensationsprodukten von 1 Mol.

Digitized by Google

Succinylobernsteinsäureester mit 2 Mol. Arylamin p-Diarylaminoterephthalsäureester entstehen. Wie zu erwarten, lassen sich im Molekül der Arylamino-p-oxyterephthalsäureester zwei Wasserstoffatome, das der Hydroxyl- und das der Aminogruppe, durch Benzoylreste ersetzen. Die Dibenzoylverbindungen sind gelblichweiß. In kalten Alkalien sind die Arylamino-o-oxyterephthalsäureester trotz der freien, phenolischen Hydroxylgruppe unlöslich, ebenso wie die Aminophenole sich nicht in Alkali lösen. Durch die Gegenwart der Arylaminogruppen in ihnen ist die Hydroxylgruppe der Arylamino-p-oxyterephthalsäureester völlig abgestumpft. In konz. Schwefelsäure lösen sich diese Ester im Gegensatz zu den Diarylaminoterephthalsäureestern farbig auf und lassen sich aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausfällen.

Bei ihrer Verseifung mit Alkalien entstehen die entsprechenden Arylamino-p-oxyterephthalsäuren,

XI.



hochschmelzende, rote oder rotviolette, in Nädelchen krystallisierende Körper, die in Alkohol, Aceton, auch Essigester beträchtlich, weniger in Äther, mit gelber bis oranger Farbe löslich sind, im Gegensatze zu den p-Diarylaminoterephthalsäuren, die sich in diesen organischen Mitteln nur sehr wenig lösen. In schwach angesäuertem Wasser ganz unlöslich, lösen sich einige Arylamino-p-oxyterephthalsäuren in reinem Wasser, besonders in der Hitze, ziemlich stark mit gelber Farbe.

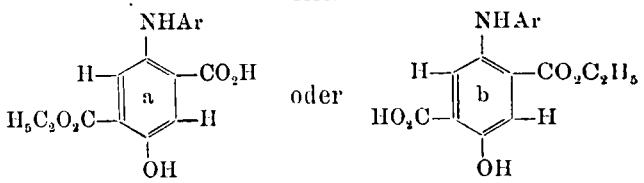
Die Arylamino-p-oxyterephthalsäuren sind starke zweibasische Säuren, die grüne Erdalkalisalze bilden. Die Lösung dieser Säuren in Ammoniakwasser ist orangefarben. Bei Berührung mit konz. Schwefelsäure werden

Digitized by Google

sie farblos, indem offenbar an der Arylaminogruppe Salzbildung eintritt; bei Zusatz von Wasser werden die farbigen Arylamino-p-oxyterephthalsäuren regeneriert.[1])

Die Arylamino-p-oxyterephthalmonoäthylestersäuren,

XII.



krystallisieren in orangefarbenen Nädelchen und stehen in ihren Eigenschaften zwischen den entsprechenden Säuren und den entsprechenden Dialkylestern. —

Die schon von L. Knorr[2]) untersuchten, aber ihrer chemischen Natur nach nicht aufgeklärten Substanzen, die durch direktes Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester mit aromatischen Aminen auf hohe Temperatur entstehen, erwiesen sich als symmetrische Diarylharnstoffe. Ihre Bildung läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:

$$C_6H_6O_2\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_2Ar = CO\begin{matrix}NHAr\\NHAr\end{matrix} + C_2H_5OH + C_6H_6O_2\begin{matrix}H\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Auf den Succinylopropionylsäureester wirkt dann das Amin weiter in noch nicht vollkommen erforschter Weise ein.[3]) —

---

[1]) Einige Arylamino-p-oxyterephthalsäuren vermögen durch Abspaltung von Wasser in Carbonsäuren von Oxyacridonen überzugehen. Auch bei mehreren p-Diarylaminoterephthalsäuren läßt sich eine ähnliche Kondensation, die zu 3,2-Chinacridonabkömmlingen führt, bewerkstelligen. Hierüber werde ich in Bälde Näheres mitteilen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 545 (1884).

[3]) Näheres vgl. Habilitationsschrift.

Digitized by Google

Experimentelles.

I. Darstellung der Succinylobernsteinsäurealkylester.

Succinylobernsteinsäuredimethylester,[1])
$C_6H_6O_2(CO_2CH_3)_2$.

100 g Bernsteinsäuredimethylester, 32 g drahtförmiges Natrium und 65 ccm Essigsäuremethylester werden unter Rückfluß im Glycerinbade erhitzt (Badtemperatur 90—100°). Nach etwa einer Stunde hat sich die Flüssigkeit gelb gefärbt, um dann allmählich zu einer hellbraunen Masse zu erstarren. Nach zwei Stunden wurde die breiige Masse mit weiteren 10 ccm Essigester verrührt und weiter erhitzt. Nachdem in den folgenden drei Stunden noch dreimal je 10 ccm Essigester unter Rühren zugesetzt waren, war nahezu sämtliches Natrium aufgebraucht. Der feste Kolbeninhalt wurde mit etwa 50 ccm Alkohol verrührt, um die unverbrauchten Spuren Natriums unschädlich zu machen, und dann in $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst. Aus dieser gelben Lösung wurde durch verdünnte Salzsäure Succinylobernsteinsäuredimethylester in einer Ausbeute von 43 g = 55 Proz. der Theorie gefällt; durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde er absolut rein, in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 153° erhalten.

0,1697 g gaben 0,3280 CO_2 und 0,0794 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_6$	Gef.
C	52,63	52,71
H	5,26	5,20

In analoger Weise und in gleicher Ausbeute läßt sich der *Succinylobernsteinsäurediäthylester* durch vierstündiges Erhitzen eines Gemisches von 100 g Bernsteinsäurediäthylester, 30 g Natriumdraht und im ganzen 100 ccm Essigsäureäthylester gewinnen.

Succinylobernsteinsäurepropylester,
$C_6H_6O_2(CO_2.C_3H_7)_2$ und $C_6H_6O_2(CO_2C_3H_7)(CO_2H)$.

25 g Bernsteinsäuredipropylester, 6 g Natrium und 10 ccm Essigsäurepropylester wurden in einem mit Rück-

[1]) Vgl. Ebert, diese Annalen **229**, 52, (1885).

Digitized by Google

flußkühler versehenen Kolben langsam bis auf 85° erwärmt, wobei unter heftiger Reaktion der Kolbeninhalt sich in eine hellbraune, breiige Masse umwandelte. Nach Aufhören der Reaktion wurde diese Masse mit 5 ccm Essigsäurepropylester verrührt und noch $1^1/_2$ Stunden bei etwa 100° erhitzt. Der Kolbeninhalt löste sich ohne Rückstand in 500 ccm Wasser. Beim Ansäuern dieser gelben, wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure entstand eine anfangs ölige, schnell erstarrende, gelbliche Fällung, die ein Gemisch von viel Succinylobernsteinsäuredipropylester und wenig Monopropylester ist. Zur Trennung der beiden Ester wird das Gemisch mit wenig kaltem Alkohol verrührt, filtriert und so lange mit Alkohol gewaschen, bis derselbe farblos abläuft, wozu etwa 60 ccm Alkohol erforderlich sind. Der Monoester befindet sich jetzt in dem gelben alkoholischen Filtrat, während der nun weiße Rückstand — 9 g — aus dem Diester besteht. Der *Succinylobernsteinsäuredipropylester* bildet aus Alkohol umkrystallisiert schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 91°.

0,1543 g gaben 0,3306 CO_2 und 0,0973 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_6$	Gef.
C	59,15	58,43
H	7,04	7,01

Der *Succinylobernsteinsäuremonopropylester* wurde durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit etwa 400 ccm Wasser als gelblichweißer Niederschlag (2,5 g) erhalten: aus Benzol umkrystallisiert bildet er gelblichweiße Nadeln, die bei 115° unter Zersetzung schmelzen.

0,1540 g gaben 0,3067 CO_2 und 0,0863 H_2O.
0,2455 g „ in 22,3 g Eisessig 0,195° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_6$	Gef.
C	54,54	54,32
H	5,78	6,22
M	242	220

In analoger Weise wie die Succinylobernsteinsäurepropylester (wenn auch in geringerer Ausbeute) lassen

Digitized by Google

sich die ihnen in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlichen Isobutylester erhalten.

Succinylobernsteinsäureisobutylester,

$C_6H_6O_2(CO_2C_4H_9)_2$ und $C_6H_6O_2(CO_2C_4H_9)(CO_2H)$.

Durch zweistündiges Erhitzen eines Gemisches von 15 g Bernsteinsäureisobutylester, 3 g Natrium und 12 ccm Essigsäureisobutylester bei 95—105° und Übersättigen der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure wurden 4,5 g Succinylobernsteinsäurediisobutylester und 1,5 g Succinylobernsteinsäuremonoisobutylester gewonnen.

Der *Succinylobernsteinsäurediisobutylester* krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in bläulich fluorescierenden Spießen vom Schmelzp. 100°.

0,1539 g gaben 0,3455 CO_2 und 0,1088 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{24}O_6$	Gef.
C	61,54	61,22
H	7,69	7,87

Der *Succinylobernsteinsäuremonoisobutylester* bildet aus Benzol umkrystallisiert gelblichweiße Nadeln, die bei 126° unter Zersetzung schmelzen.

0,1564 g gaben 0,3233 CO_2 und 0,0872 H_2O.
0,1632 g neutralisierten 6,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_6$	Gef.
C	56,25	56,46
H	6,25	6,20
M	256	268

Succinylobernsteinsäurediallylester,

$C_6H_6O_2(CO_2C_3H_5)_2$.

Ein Gemisch von 13 g Bernsteinsäureallylester, 3,5 g Natriumdraht und 5 ccm Essigsäureallylester wurde unter Rückfluß erhitzt. Bei etwa 90° begann heftige Reaktion, zu deren Vervollständigung das Erhitzen 2 Stunden unter zweimaligem Zusatz von noch je 2 ccm Essigsäureallylester bei 90—100° (Badtemperatur) fortgesetzt ward. Beim Ansäuern der gelben wäßrigen

Digitized by Google

Lösung des Reaktionsprodukts fiel der *Succinylobernsteinsäurediallylester* aus, welcher aus Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 115° krystallisiert.

0,1530 g gaben 0,3330 CO_2 und 0,0770 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6$	Gef.
C	60,00	59,36
H	5,71	5,52

II. Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Succinylobernsteinsäureester.

Diiminosuccinylobernsteinsäuredimethylester

(Formel I, R = CH_3).

2 g Succinylobernsteinsäuredimethylester werden mit 12 ccm 10prozentigem alkoholischen Ammoniak mehrere Stunden im Einschlußrohr bei 100° erhitzt; nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einem Brei weißer Krystallnadeln des Diiminosuccinylobernsteinsäuredimethylesters (1,5 g), der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 212° zu einem orangefarbenen Öle schmilzt.

0,1696 g gaben 0,3282 CO_2 und 0,0994 H_2O.
0,1536 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.
0,3300 g „ in 14,1 Phenol 0,81° Gefrierpunktserniedrigung.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_4$	Gef.
C	53,10	52,78
H	6,20	6,51
N	12,40	12,45
M	226	207

Der Ester löst sich kaum in Äther, leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, Methyl- und Äthylalkohol. Während die Acetonlösung und die alkoholischen Lösungen farblos sind, zeigen die anderen eine, wenn auch sehr schwache, gelbgrüne Fluorescenz. Beim Stehen am Lichte werden sämtliche Lösungen allmählich gelb, indem offenbar das Diimin sich zum p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredimethylester umlagert, welch letzterer aber noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Durch längeres Erhitzen auf die Schmelztemperatur an der Luft geht der p-Diiminosuccinylobernstein-

Digitized by Google

säuredimethylester in den orangeroten p-Diaminoterephthalsäuredimethylester über, der in Übereinstimmung mit der Angabe L. Weissels[1]) nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 185° zeigte.

p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester

(Formel II, R = C_2H_5).

Dieser in kanariengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 178° krystallisierende Ester ist schon von v. Baeyer[2]) dargestellt und beschrieben worden. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Phenol erwies, daß er monomolekular ist.

0,3270 g gaben in 14,35 Phenol 0,66° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_4$	Gef.
M	254	248

Bei längerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur an der Luft wird er zu dem orangeroten p-Diaminoterephthalsäurediäthylester vom Schmelzp. 168° oxydiert.

Diiminosuccinylobernsteinsäurediäthylester

(Formel I, R = C_2H_5).

2,5 g gelber p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester werden in etwa 40 ccm Alkohol in der Hitze gelöst und nach Zusatz von 20 ccm n-KOH unter Rückfluß $^1/_2$ Stunde gekocht. Die schwach grüngelbe, auf etwa 40° abgekühlte Lösung wird in etwa 500 ccm eiskaltes Wasser getropft und die schneeweiße Fällung aus Methylalkohol umkrystallisiert. So erhält man den Diiminosuccinylobernsteinsäurediäthylester in farblosen Nadeln, die bei 178° zu einem gelben Öle schmelzen, welch letzteres zu dem gelben Isomeren erstarrt. Zur Analyse bei 56° im Vakuum getrocknet.

0,1610 g gaben 0,3353 CO_2 und 0,1030 H_2O.

0,1390 g „ 13,2 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

[1]) Die Auxochromgesetze bei Derivaten der Terephthalsäure. Dissertation Stuttgart 1910, S. 31.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 429 (1886).

Digitized by Google

0,3466 g gaben in 12,65 Phenol 0,85° Gefrierp.-Erniedrigung.
0,3115 g „ „ 13,0 „ 0,73° „
0,1051 g „ „ 22,3 g Benzol 0,102° „

	Ber für $C_{12}H_{18}N_2O_4$	Gef.		
C	56,69	56,79		
H	7,09	7,11		
N	11,02	10,86		
M	254	232	236	231

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol sind nicht ganz einwandfrei: Die anfangs farblose Phenollösung wurde während der Bestimmung deutlich gelb. Durch Vergleich der Farbstärke der Lösung mit einer gleich konz. Phenollösung des gelben Isomeren ließ sich feststellen, daß bei Beendigung der Molekulargewichtsbestimmung etwa der vierte Teil der angewandten Substanz in den gelben Diaminodihydroterephthalsäurediäthylester übergegangen war. Ganz eindeutig ist dagegen die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: Die Benzollösung war nach Abschluß des Versuches noch farblos.

Der trockne Diiminosuccinylobernsteinsäurediäthylester verändert sich, bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzt, nicht. Auch bei 5stündigem Belichten mit der Uviollampe (Entfernung von der Lampe 4 cm) blieb er farblos. Er zeigt die gleichen oder sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie sein gelbes Isomeres, löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Aceton und Chloroform, etwas weniger in Essigäther, noch schwerer in Äther, kaltem Alkohol und Benzol; die Lösungen sind farblos, werden jedoch am Lichte grüngelb, fluorescieren und hinterlassen dann beim Verdunsten des Lösungsmittels den gelben Ester.

Die im folgenden beschriebenen p-Diaminodihydroterephthalsäureester lassen sich nach der gleichen Methode, die v. Baeyer[1]) zur Darstellung des Äthylesters angewandt hat, durch Zusammenschmelzen von Ammonacetat mit dem betreffenden Succinylobernsteinsäuredialkylester in guter Ausbeute erhalten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 429 (1886).

Digitized by Google

p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredipropylester

(Formel II, R = C_3H_7),

bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 173°. Seine Lösungen in organischen Mitteln sind gelb und fluorescieren schwach.

0,1475 g gaben 0,3197 CO_2 und 0,1074 H_2O.
0,1580 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 16° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_4$	Gef.
C	59,57	59,11
H	7,80	8,09
N	9,93	10,10

Diiminosuccinylobernsteinsäuredipropylester

(Formel I, R = C_3H_7).

In analoger Weise wie der entsprechende Diäthylester dargestellt, dem er in seinem Verhalten vollkommen gleicht; krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen derben Nadeln, die bei 173° unter Umlagerung in das farbige Isomere schmelzen.

0,1584 g gaben 0,3478 CO_2 und 0,1163 H_2O.
0,1666 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.
0,3030 g „ in 13,2 Phenol 0,62° Gefrierp.-Erniedrigung.
0,2200 g „ „ 9,4 Aceton 0,14° Siedepunktserhöhung.

	Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_4$	Gef.
C	59,57	59,88
H	7,80	8,16
N	9,92	10,26
M	282	266 283

Zu den Molekulargewichtsbestimmungen ist zu bemerken, daß nach ihrer Ausführung in Phenol etwa der fünfte, in Aceton etwa der zehnte Teil der angewandten Substanz in Form ihres farbigen Isomeren vorhanden war.

p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediisobutylester

(Formel II, R = C_4H_9),

bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert grünlichgelbe Prismen vom Schmelzp. 165°. Seine Lösungen in organischen Mitteln sind gelbgrün und fluorescieren.

Digitized by Google

0,1524 g gaben 0,3450 CO_2 und 0,1174 H_2O.
0,1565 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{26}N_2O_4$	Gef.
C	61,93	61,74
H	8,39	8,56
N	9,03	9,34

p-Diiminosuccinylobernsteinsäurediisobutylester

(Formel I, R = C_4H_9),

aus dem vorigen durch längeres Kochen mit 2 Mol. KOH in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet aus Methylalkohol umkrystallisiert farblose Prismen: er schmilzt bei 165° zu einem grüngelben Öle, das zu dem farbigen Isomeren erstarrt. Seine farblosen Lösungen in organischen Mitteln werden beim Belichten gelbgrün.

0,1598 g gaben 0,3630 CO_2 und 0,1245 H_2O.
0,1485 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.
0,1658 g „ in 18,0 Benzol 0,160° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{16}H_{26}N_2O_4$	Gef.
C	61,93	61,95
H	8,39	8,65
N	9,03	9,36
M	310	288

p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediallylester

(Formel II, R = C_3H_5).

Orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 154°, die sich bei längerem Erhitzen im Trockenschrank auf 105° durch Oxydation in eine rote harzartige Masse umwandeln. Bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum auf 125° blieb die Substanz unverändert.

0,1245 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 21° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_4$	Gef.
N	10,07	9,74

Auch dieser Ester läßt sich durch Erhitzen mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung in ein farbloses Isomeres umwandeln, aus welch letzterem durch Schmelzen oder durch Belichten seiner farblosen Lösung in Benzol oder Chloroform der farbige Ester wieder erhältlich ist.

Digitized by Google

III. Kondensationsprodukte der Succinylobernsteinsäureester mit primären Aminen.

p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester

(Formel III; X = C_6H_5, R = C_2H_5).

Eine Lösung von 2 g Succinylobernsteinsäurediäthylester in 10 ccm Eisessig und 25 ccm Alkohol wird mit 3 ccm Anilin versetzt und einige Minuten gekocht. Die orangefarbene Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei des p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylesters, dessen Menge nach Umkrystallisation aus Amylalkohol 2,5 g beträgt; er bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 163°, löst sich in kaltem Alkohol und Äther sehr wenig mit orangegelber Farbe, ziemlich leicht dagegen in Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig und Pyridin.

0,1606 g gaben 0,4147 CO_2 und 0,0930 H_2O.
0,1616 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.
0,3775 g „ in 18,75 Benzol 0,25° Gefrierp.-Erniedrigung.
0,1445 g gaben mit CH_3MgJ in Pyridin 17,0 ccm CH_4 bei 19° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_4$	Gef.
C	70,94	70,42
H	6,40	6,43
N	6,89	7,18
M	406	402
Aktive H-Atome	2	1,96

p-Dibenzoylanilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester,

$C_6H_4(N.COC_6H_5.C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$.

0,5 g p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester wurden mit 3 ccm Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung (einige Minuten) gekocht; durch die dunkelbraune Lösung wurde dann Wasserdampf geleitet, bis keine Benzoesäure mehr überging. Das zurückgebliebene dunkle Öl ward mit Alkohol aufgenommen und in Wasser getropft, wodurch die Benzoylverbindung in schwachgelben Flocken ausfiel, die durch Umfällen aus Benzol mit Ligroin farblos erhalten wurden. Diese

Digitized by Google

Substanz, deren Krystallisation nicht gelang, ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich.

0,1510 g gaben 0,4120 CO_2 und 0,0740 H_2O.
0,1606 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{38}H_{34}N_2O_6$	Gef.
C	74,27	74,43
H	5,50	5,45
N	4,55	4,95

In ähnlicher Weise wie für das Kondensationsprodukt von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Anilin beschrieben, gestaltet sich die Darstellung von Kondensationsprodukten des Succinylobernsteinsäurediäthylesters mit anderen aromatischen Aminen, wie auch die Darstellung entsprechender Kondensationsprodukte anderer Succinylobernsteinsäuredialkylester. In ihren nicht sehr tiefen Farben und in ihren Löslichkeitsverhältnissen ähneln die meisten dieser Kondensationsprodukte dem oben beschriebenen. Ihre Lösungen in organischen Mitteln sind durchweg orangegelb.

p-Di-o-toluido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester

(Formel III; X = $C_6H_4.\overset{(2)}{C}H_3$, R = C_2H_5),

bildet aus Amylalkohol umkrystallisiert rosafarbene Nadeln vom Schmelzp. 181°.

0,1798 g gaben 0,4733 CO_2 und 0,1181 H_2O.
0,1498 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{36}H_{30}N_2O_4$	Gef.
C	71,89	71,79
H	6,91	7,29
N	6,45	6,43

p-Di-p-toluido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester

(Formel III; X = $C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3$, R = C_2H_5),

existiert in rosa und orangefarbenen Nadeln. Die rosa Form, die meist beim Umkrystallisieren der Substanz entsteht, geht bei etwa 140° ohne Gewichtsverlust in die orangefarbene über, welch letztere sich auch bei

Digitized by Google

vorsichtigem Zusatz von Ligroin zur Benzollösung der Substanz erhalten läßt. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°.

0,1721 g gaben 0,4562 CO_2 und 0,1113 H_2O.
0,1605 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 22° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{30}N_2O_4$	Gef.
C	71,89	72,29
H	6,91	7,18
N	6,45	6,70

p-Di-α-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester
(Formel III; X = $C_{10}H_7$, R = C_2H_5),

krystallisiert in hellvioletten Nadeln, die bei etwa 140° orange werden und bei 230° schmelzen.

0,1560 g gaben 0,4340 CO_2 und 0,0870 H_2O.
0,1531 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 16° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{30}N_2O_4$	Gef.
C	75,89	75,87
H	5,93	6,20
N	5,53	5,85

p-Di-β-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester
(Formel III; X = $C_{10}H_7$, R = C_2H_5),

krystallisiert aus Amylalkohol in glänzend rosafarbenen, aus Benzol oder Eisessig in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 228°. Die rosa Form geht beim Erhitzen auf etwa 140° in die orangegelbe über.

0,1620 g gaben 0,4504 CO_2 und 0,0912 H_2O.

	Ber. für $C_{32}H_{30}N_2O_4$	Gef.
C	75,89	75,82
H	5,93	6,25

p-Di-benzoyl-β-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester,

$C_6H_4(N.COC_6H_5.C_{10}H_7)_2(CO_2C_2H_5)_2$,

bildet nahezu farblose Flocken, die bei etwa 110° schmelzen; in den meisten organischen Mitteln leicht löslich; zur Analyse aus Benzol mit Ligroin umgefällt.

0,1778 g gaben 0,5121 CO_2 und 0,0864 H_2O.
0,1662 g „ 5,9 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{46}H_{38}N_2O_6$	Gef.
C	77,31	77,78
H	5,32	5,40
N	3,93	3,93

p-Di-o-anisido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester (Formel III; X = $C_6H_4(\overset{(2)}{O}CH_3)$, R = C_2H_5), krystallisiert aus Amylalkohol in orangegelben Prismen vom Schmelzp. 159°, die wenig in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol löslich sind.

0,1538 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{30}N_2O_6$	Gef.
N	6,01	5,98

p-Di-p-anisido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester (Formel III; X = $C_6H_4(\overset{(4)}{O}CH_3)$, R = C_2H_5).

Hellviolette Nadeln vom Schmelzp. 191°, umkrystallisierbar aus Amylalkohol oder durch Zusatz von Ligroin zu ihrer Lösung in Benzol.

0,1593 g gaben 0,3932 CO_2 und 0,0959 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{30}N_2O_6$	Gef.
C	66,95	67,31
H	6,44	6,69

p-Di-2-aminophenylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester (Formel III; X = $C_6H_4.\overset{(2)}{N}H_2$, R = C_2H_5), entsteht beim Erhitzen einer Lösung gleicher Mengen Succinylobernsteinsäurediäthylester und o-Phenylendiamin in wenig Eisessig-Alkohol; krystallisiert aus Xylol in hell violettroten Nädelchen vom Schmelzp. 243°. Dies Kondensationsprodukt unterscheidet sich von den vorher beschriebenen durch seine geringere Löslichkeit: in Aceton, Äther und Essigäther fast unlöslich, löst es sich auch in heißem Alkohol und selbst Amylalkohol bloß wenig.

0,1505 g gaben 0,3644 CO_2 und 0,0916 H_2O.
0,1178 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 18° u. 756 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_4O_4$	Gef.
C	66,05	66,03
H	6,42	6,76
N	12,84	12,76

Sehr ähnlich in seinen Eigenschaften ist das Kondensationsprodukt von Succinylobernsteinsäurediäthylester und *o-Tolylendiamin* ($NH_2 : NH_2 : CH_3 = 1:2:4$), das in hellvioletten Nädelchen vom Schmelzp. 254° krystallisiert.

0,1201 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 17° u. 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{32}N_4O_4$	Gef.
N	12,07	11,97

p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuredimethylester
(Formel III; X = C_6H_5, R = CH_3),

krystallisiert in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 235°.

0,1780 g gaben 0,4545 CO_2 und 0,0935 H_2O.
0,1615 g „ 10,55 ccm Stickgas bei 17° und 773 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_2O_4$	Gef.
C	69,84	69,64
H	5,82	5,84
N	7,41	7,65

p-Di-äthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester
(Formel III; X = C_2H_5, R = C_2H_5).

3,5 g Succinylobernsteinsäurediäthylester in 15 ccm 20 prozentiger alkoholischer Äthylaminlösung wurden 4 Stunden im Einschlußrohr bei 100° erhitzt. In der abgekühlten Reaktionsflüssigkeit hatte sich das Kondensationsprodukt in einer Menge von 4 g in schön orangefarbenen, teilweise auch in fast farblosen[1]) Prismen abgeschieden; dieselben sind in Äther und Ligroin kaum, in kaltem Alkohol wenig, sehr stark in Benzol löslich. Die durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Benzol-Ligroin gereinigte Substanz schmolz bei 169°.

[1]) In den farblosen Krystallen dürfte der desmotrope Diäthyliminosuccinylobernsteinsäureester (Formel IV; X u. R = C_2H_5) vorliegen.

Digitized by Google

0,1788 g gaben 0,4038 CO_2 und 0,1431 H_2O.
0,1604 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 24° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{26}N_2O_4$	Gef.
C	61,94	62,35
H	8,39	8,89
N	9,03	9,28

Der in analoger Weise dargestellte

p-Di-methylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester

(Formel III; X = CH_3, R = C_2H_5)

wurde aus Benzol-Ligroin oder Alkohol in schön violettroten Nadeln vom Schmelzp. 150° erhalten; die Lösungen in organischen Mitteln, in denen dieser Ester leichter löslich als der vorige ist, sind orangegelb.

0,1880 g gaben 0,4116 CO_2 und 0,1339 H_2O.
0,1465 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 30° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_4$	Gef.
C	59,57	59,70
H	7,80	7,91
N	9,93	9,95

Dieser violettrote Ester läßt sich durch längeres Kochen mit 2 Mol. KOH in alkoholischer Lösung in einen isomeren farblosen Ester umwandeln, welch letzterer beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt — 150° — wieder in den farbigen übergeht. Die farblose Form ist als Dimethyliminosuccinylobernsteinsäurediäthylester (Formel IV; X = CH_3, R = C_2H_5) aufzufassen.

IV. p-Di-arylamino- und p-Di-alkylamino-terephthalsäureester.

p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester

(Formel V; X = C_6H_5, R = C_2H_5).

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten nach einer der beiden folgenden Methoden:

1. Eine Lösung von 2,5 g Succinylobernsteinsäurediäthylester in 200 ccm Alkohol wird mit 10 ccm Anilin und 20 ccm Eisessig etwa 10 Minuten bei Luftzutritt gekocht; dann läßt man die jetzt orangerote Flüssigkeit langsam im offenen Kolben erkalten. Nach einigen Stunden ist sie mit leuchtend roten Krystall-

Digitized by Google

nadeln des p-Dianilidoterephthalsäurediäthylesters vom Schmelzp. 143° erfüllt.[1]) Ausbeute 3 g.

2. 0,5 g p-Dianilidodihydroterephthalsäurediäthylester werden in der gerade ausreichenden Menge heißen Alkohols gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,32 g Jod aufgekocht; beim Abkühlen fällt der p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester in glänzend roten, halogenfreien Prismen aus. Ausbeute 0,33 g.

Sämtliche p-Diaryl- und p-Dialkylaminodihydroterephthalsäureester lassen sich nach diesem Verfahren, durch Oxydation mit 2 At. Jod in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung in die entsprechenden Terephthalsäureester überführen.

Der p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester entsteht auch, wenn man den entsprechenden Dihydroester längere Zeit an der Luft auf Schmelztemperatur erhitzt; er ist in organischen Mitteln leichter und mit tieferer Farbe löslich als letzterer. Die Lösungen sind — je nach der Konzentration — orangegelb bis orangerot.

0,1650 g gaben 0,4285 CO_2 und 0,0900 H_2O.
0,1665 g „ 10,45 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.
0,4535 g „ in 20,0 g Benzol 0,299° Gefrierp.-Erniedrigung.
0,1110 g „ mit CH_3MgJ in Pyridin 12,7 ccm CH_4 bei 18° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_4$	Gef.
C	71,29	70,82
H	5,94	6,06
N	6,93	7,1
M	404	380
aktive H-At.	2	1,88

Außer in der roten existiert dieser Ester noch in einer orangegelben Form. So kommt er bei schnellem Abkühlen seiner heiß gesättigten amylalkoholischen Lösung wie auch bei langsamem Kühlen seiner heiß gesättigten Benzollösung in orangegelben Nadeln heraus,

[1]) Der p-Dianilidoterephthalsäuredi*methyl*ester, der in tief orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 163° krystallisiert, ist nach dieser Methode nicht darstellbar.

Digitized by Google

die jedoch meist schon beim Abfiltrieren, sicher aber bei kurzem Aufbewahren, auch unter Ausschluß von Luft und Licht, rot werden. Die Isolierung der orangegelben Form in ziemlich haltbarem Zustande gelingt folgendermaßen: Eine Lösung des Esters in Eisessig, Pyridin oder am besten in Aceton wird in Eiswasser gegossen; der Ester fällt in orangegelben Nadeln aus, die schnell abgesaugt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und rasch auf Ton getrocknet werden. Beim Befeuchten mit Alkohol geht die orangegelbe Form momentan in die rote über. Auch durch längeres Erhitzen der trocknen Substanz auf 110° findet ein vollständiger Übergang von orangegelb in rot statt, ohne daß die im Vakuum bei 60° zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz dabei eine Gewichtsänderung erfährt.

p-Di-benzoylanilido-terephthalsäurediäthylester,

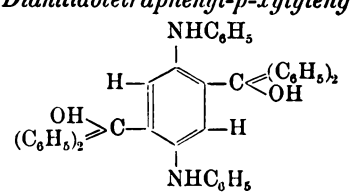
$C_6H_2(N.COC_6H_5.C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$,

durch Erhitzen des p-Dianilidoterephthalsäurediäthylesters mit Benzoylchlorid dargestellt; farblose Krystalle vom Schmelzp. 235°, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Aceton, recht leicht in Benzol löslich; umkrystallisiert durch Zusatz von Ligroin zur Benzollösung.

0,1579 g gaben 0,4311 CO_2 und 0,0794 H_2O.
0,1640 g „ 7,1 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{38}H_{32}N_2O_6$	Gef.
C	74,51	74,46
H	5,23	5,22
N	4,57	4,90

2,5-Dianilidotetraphenyl-p-xylylenglykol[1]),



[1]) Darstellung nach der von J. Thiele und H. Balhorn für Tetraphenyl-p-xylylenglykol angegebenen Vorschrift. Ber. d. d. chem Ges. 37, 1468 (1904).

Digitized by Google

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 2,4 g p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester in 70 ccm Benzol wurde im Laufe einer halben Stunde eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid getropft, die aus 1,76 g Magnesium, 11 g Brombenzol und 85 ccm Äther hergestellt war; die Flüssigkeit färbte sich dabei blaugrün. Nach weiterem zweistündigen Kochen wurde auf Eis gegossen und schwach schwefelsauer gemacht. Trotz des großen Überschusses von Phenylmagnesiumbromid hatte sich eine ziemliche Menge p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester der Reaktion entzogen, welcher in dem Äther-Benzolgemisch gelöst blieb, während sich das 2,5-Dianilidotetraphenyl-p-xylylenglykol in weißen Flocken abschied; es ist in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Mitteln außer Aceton recht schwer löslich; aus Xylol krystallisiert es in schneeweißen Nädelchen, die von 265° an dunkel werden, um bei 280° unter Zersetzung zu schmelzen.

0,1960 g gaben 0,6124 CO_2 und 0,1071 H_2O.
0,1996 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{36}N_2O_2$	Gef.
C	84,61	85,21
H	5,77	6,08
N	4,49	4,59

Der *p-Di-o-toluidoterephthalsäurediäthylester* bildet rote Nadeln vom Schmelzp. 181°, der *p-Di-p-toluidoterephthalsäurediäthylester* solche vom Schmelzp. 187°.

p-Di-α-naphthylamino-terephthalsäurediäthylester
(Formel V, X = $C_{10}H_7$, R = C_2H_5)

scheidet sich bei seiner Darstellung in tief orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 230° ab; er ist in organischen Mitteln mit orangegelber bis roter Farbe etwas leichter löslich als der entsprechende Dihydroester.

0,1612 g gaben 0,4487 CO_2 und 0,0853 H_2O.
0,1600 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 19° u. 772 mm Druck.
0,1540 g „ in 13,0 Phenol 0,18° Gefrierp.-Erniedrigung.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_2O_4$	Gef.
C	76,19	75,90
H	5,56	5,88
N	5,56	6,09
M	504	470

Zur Darstellung einer rein violetten aus der roten Form werden 0,5 g der letzteren in etwa 4 ccm Phenol in der Wärme gelöst und die auf 50° abgekühlte rote Lösung in 300 ccm kaltes Wasser gegossen; der Di-*α*-naphthylaminoterephthalsäurediäthylester fällt als tiefvioletter Niederschlag aus, der zur Analyse bei 65° im Vakuum getrocknet wurde.

0,1711 g gaben 0,4763 CO_2 und 0,0917 H_2O.

0,2148 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 18° und 736 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_2O_4$	Gef.
C	76,19	75,92
H	5,56	5,95
N	5,56	5,83

Beim Befeuchten mit Alkohol wird die violette Form sogleich rot; auch nach einstündigem Erhitzen der trocknen Substanz auf 105° ist ihre violette Farbe in rot übergegangen.

p-Di-β-naphthylamino-terephthalsäurediäthylester

(Formel V; $X = C_{10}H_7$, $R = C_2H_5$).

Beim Kochen einer Suspension von 1,4 g p-Di-*β*-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäurediäthylester mit 0,7 g Jod in wenig Amylalkohol entsteht eine klare tiefrote Lösung, aus welcher der p-Di-*β*-naphthylaminoterephthalsäurediäthylester bei langsamem Abkühlen in orangeroten, bei schnellem Kühlen in rein gelben Nadeln auskrystallisiert (Ausbeute 1 g). Dieselben sind in Äther, Alkohol und Aceton wenig mit orangegelber Farbe löslich, recht leicht mit roter Farbe in Eisessig und Benzol. Zur Umkrystallisation ist Amylalkohol zu empfehlen. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°.

Analysen der gelben bei 105° getrockneten Form.

0,1646 g „ 0,4595 CO_2 und 0,0865 H_2O.

0,1603 g „ 7,6 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_2O_4$	Gef.
C	76,19	76,13
H	5,56	5,84
N	5,56	5,46

Durch längeres Erhitzen auf 140° geht die gelbe Form ohne Gewichtsänderung in die orangerote über.

p-Di-benzoyl-β-naphthylamino-terephthalsäurediäthylester, $C_6H_2(N.COC_6H_5.C_{10}H_7)_2(CO_2C_2H_5)_2$, bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 275°, die in Alkohol und Benzol schwer, leicht in Eisessig gelb löslich sind und sich aus letzterem durch vorsichtigen Zusatz von Wasser umkrystallisieren lassen.

0,1600 g gaben 0,4560 CO_2 und 0,0807 H_2O.
0,1257 g „ 4,25 ccm Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{46}H_{36}N_2O_6$	Gef.
C	77,53	77,73
H	5,05	5,60
N	3,93	3,80

Der *p-Di-p-anisidoterephthalsäurediäthylester* bildet orangerote Nadeln vom Schmelzp. 171°, der *p-Di-o-anisidoterephthalsäurediäthylester* orangebraune Nadeln vom Schmelzp. 170°.

p-Di-2-aminophenylamino-terephthalsäurediäthylester

(Formel V; $X = C_6H_4\overset{(2)}{N}H_2$, $R = C_2H_5$).

Eine Lösung von 0,5 g Succinylobernsteinsäurediäthylester in 50 ccm Alkohol wird mit einer solchen von 0,5 g o-Phenylendiamin in 8 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol mehrere Minuten gekocht. Die jetzt orangefarbene Lösung läßt man im offenen Gefäß langsam erkalten; es beginnt bald Krystallisation rotvioletter Nadeln des Di-2-aminophenylaminoterephthalsäurediäthylesters. Als dieses Produkt aus Xylol oder aus einem Gemisch von gleichen Teilen Amylalkohol und Alkohol umkrystallisiert wurde, kam die Substanz bei langsamem Abkühlen der Lösung in orangegelben Nadeln heraus, während bei schnellem Abkühlen wieder violette Krystalle entstanden.

Digitized by Google

Die violette Form geht bei 110° ohne Gewichtsverlust in die orangefarbene über; der Schmelzpunkt liegt bei 232°. Gießt man eine nicht zu warme Phenollösung des Esters in viel kaltes Wasser, so fällt die violette Form aus, die sich in dem Phenolwasser beim Erwärmen auf 80° in die orangefarbene umwandelt. Ein Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen und in den Lösungsfarben der beiden Formen war nicht zu beobachten. Der Ester löst sich wenig in Äther und Alkohol, besser in heißem Amylalkohol, recht leicht in Pyridin, sowie in heißem Aceton und Benzol. Diese Lösungen sind orangerot und fluorescieren, die Lösung in Phenol ist violettrot.

0,1550 g gaben 0,3756 CO_2 und 0,0890 H_2O.
0,1300 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.
0,3133 g „ in 10,84 Phenol 0,47° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_4O_4$	Gef.
C	66,36	66,22
H	6,00	6,39
N	12,90	12,84
M	434	443

Der in analoger Weise wie der eben beschriebene dargestellte *p-Di-2-amino-4-methylphenylamino-terephthalsäurediäthylester* (Formel V; $X = C_6H_3.\overset{(4)}{C}H_3.\overset{(2)}{N}H_2$, $R = C_2H_5$) existiert in einer blauvioletten und einer orangeroten Form. Beim Umkrystallisieren aus Xylol oder Amylalkohol kommt er bei langsamem Abkühlen der Lösung stets in orangeroten, bei schnellem Kühlen in violetten Nadeln heraus. Die violette Form geht ohne in Betracht kommenden Gewichtsverlust bei längerem Erhitzen auf etwa 150° in die orangefarbene über; der Schmelzpunkt liegt bei 230°. Beide Formen zeigen ähnliche Lösungsfarben und ähnliche Löslichkeit wie der Di-2-aminophenylaminoterephthalsäurediäthylester. Die violette Form läßt sich aus der orangeroten auch erhalten durch Lösen letzterer in salzsäurehaltigem Alkohol und Eingießen der gelben Lösung, in der das salzsaure Salz des Di-2-amino-4-methylphenylaminoterephthalsäure-

Digitized by Google

diäthylesters enthalten ist, in viel wäßrige, verdünnte Natriumacetatlösung; auch aus seiner Aceton- oder Pyridinlösung wird der Ester mit Wasser in der violetten Form gefällt. Beim Befeuchten der abfiltrierten Aceton-Wasserfällung mit Alkohol wird sie orangerot. Die Lösung des Esters in konz. Schwefelsäure ist grün. Zur Analyse aus Amylalkohol umkrystallisiert.

0,1575 g gaben 0,3860 CO_2 und 0,0959 H_2O.
0,1603 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 20° und 765 mm Druck.
0,4250 g „ in 13,6 g Phenol 0,53° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{26}H_{30}N_4O_4$	Gef.
C	67,53	66,84
H	6,49	6,76
N	12,12	12,10
M	462	424

p-Di-äthylamino-terephthalsäurediäthylester

(Formel V; $X = C_2H_5$, $R = C_2H_5$).

Eine alkoholische Suspension von 1,2 g des p-Di-äthylaminodihydroterephthalsäurediäthylesters wird mit einer alkoholischen Lösung von 1,0 g Jod aufgekocht; es entsteht eine braunrote fluorescierende Lösung, die in natriumacetathaltiges Wasser gegossen wird; der Ester fällt dabei quantitativ in orangeroten Nädelchen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 142° schmelzen. Sie sind ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol orangerot löslich.

0,1567 g gaben 0,3546 CO_2 und 0,1133 H_2O.
0,1628 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{24}N_2O_4$	Gef.
C	62,34	61,70
H	7,79	8,04
N	9,09	9,30

p-Di-methylamino-terephthalsäurediäthylester

(Formel V; $X = CH_3$, $R = C_2H_5$).

Dieser Ester, in analoger Weise wie der vorige dargestellt, bildet orangerote, bei 117° schmelzende Nädelchen, die in Alkohol und Benzol recht leicht lös-

Digitized by Google

lich sind. Der Ester läßt sich auch durch längeres — zweistündiges — Erhitzen des zugehörigen Dihydroesters im Trockenschranke bei 120—125° erhalten. Letzterer schmilzt bei dieser Temperatur schon nach kurzer Zeit zu einer roten Flüssigkeit. Die erstarrte rote Schmelze liefert beim Umkrystallisieren aus 50 prozentigem Alkohol reinen p-Dimethylaminoterephthalsäurediäthylester.

0,1852 g gaben 0,4073 CO_2 und 0,1213 H_2O.
0,1548 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 25° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_4$	Gef.
C	60,00	59,98
H	7,14	7,28
N	10,00	10,10

V. p-Di-aryl- und p-Di-alphylamino-terephthalsäuren.

p-Dianilidoterephthalsäure (Formel VI; Ar = C_6H_5).

Eine Suspension von 6 g p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester in etwa 100 ccm Alkohol wird mit 20 ccm 10 prozentiger Kalilauge eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht; die grünlichgelbe fluorescierende Lösung wird dann mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch die p-Dianilidoterephthalsäure quantitativ in tief rotvioletten Flocken gefällt wird. Die Säure löst sich sehr wenig mit orangegelber Farbe in Alkohol und Aceton, etwas mehr in Amylalkohol und Eisessig; aus Nitrobenzol, in dem sie in der Hitze ziemlich stark mit roter Farbe löslich ist, wird sie in tiefvioletten, metallisch glänzenden Stäbchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt, erhalten.

0,1406 g gaben 0,3518 CO_2 und 0,0622 H_2O.
0,1624 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 24° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$	Gef.
C	68,96	68,24
H	4,60	4,94
N	8,05	7,85

Ihre Metallsalze sind sämtlich farbig, und, mit Ausnahme derer der Alkalien, meist schwer in Wasser löslich; so ist das Silbersalz grün, das Bleisalz orangegelb,

Digitized by Google

das Cadmium- und Zinksalz gelb, das Ferrisalz schwarz. *p-Dianilidoterephthalsaures Kalium* bildet gelbgrüne, in Wasser leicht lösliche Krystalle, getrocknet bei 130°.

0,2045 g gaben 0,0825 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{20}H_{14}K_2N_2O_4$	Gef.
K	18,44	18,11

p-Dianilidoterephthalsaures Barium, $C_{20}H_{14}N_2O_4Ba + 2H_2O$, hellgrüne, sternförmig gruppierte Nädelchen.

0,3439 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0,0224 g.

	Ber. für $C_{20}H_{14}BaN_2O_4.2H_2O$	Gef.
H_2O	6,94	6,51

0,1526 g wasserfreies Salz gaben 0,0728 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{14}BaN_2O_4$	Gef.
Ba	28,36	28,05

p-Di-benzoylanilido-terephthalsäure, $C_6H_2(CO_2H)_2(N.C_6H_5.COC_6H_5)_2$, wird durch Kochen von p-Dianilidoterephthalsäure (1 g) mit Benzoylchlorid (etwa 5 ccm) bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung und Abblasen des überschüssigen Benzoylchlorids mit Wasserdampf erhalten: Gelbe, in den gewöhnlichen organischen Mitteln nicht oder sehr wenig lösliche Substanz; aus Nitrobenzol krystallisierbar.

0,1640 g gaben 0,4377 CO_2 und 0,0687 H_2O.
0,1578 g „ 7,15 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{34}H_{24}N_2O_6$	Gef.
C	73,38	72,78
H	4,32	4,65
N	5,04	5,10

Ihr hellbraunes *Bariumsalz* wurde zur Analyse bei 140° getrocknet.

0,1522 g gaben 0,0500 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{34}H_{22}BaN_2O_6$	Gef.
Ba	19,83	19,31

p-Di-nitrosoanilido-terephthalsäure,
$C_6H_2(N.NO.C_6H_5)_2(CO_2H)_2$.

Zu einer auf 6° abgekühlten Lösung, die hergestellt ist aus 1,5 g p-Dianilidoterephthalsäure, 12 ccm Normal-

Digitized by Google

kalilauge, 2,5 g Natriumnitrit und 150 ccm Wasser läßt man 35 ccm Normalsalzsäure unter gutem Umrühren zutropfen; es fällt zuerst violette p-Dianilidoterephthalsäure in fein verteilter Form, die allmählich, während sich die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur erwärmt, quantitativ in nahezu farblose p-Dinitrosoanilidoterephthalsäure übergeht. Dieselbe löst sich in kaltem Alkohol, besser in Aceton mit brauner Farbe, um sich bei Zusatz von Wasser wieder abzuscheiden. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön kornblumenblau.[1]) Die Metall. salze der Dinitrosoanilidoterephthalsäure sind farblos.

In gut verschlossenem Gefäß ist die Säure längere Zeit unverändert haltbar. Durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird sie in p-Dianilidoterephthalsäure zurückverwandelt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt sie schon bei 100° sich zu ersetzen, indem sie hellrot wird, bei 150° ist sie rot, bei 200° ganz dunkel geworden. Zur Analyse im Vakuum getrocknet.

0,1501 g gaben 0,3265 CO_2 und 0,0515 H_2O.
0,1248 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_4O_6$	Gef.
C	59,11	58,72
H	3,45	3,82
N	13,80	14,14

Bei längerem Kochen einer benzolischen Suspension von p-Dinitrosoanilidoterephthalsäure geht letztere unter Entwicklung von Stickoxyden in *Oxy-p-dianilidoterephthalsäure*[2]) über, die sich dabei zum größten Teil als rotbraune Masse in der roten Flüssigkeit abscheidet. Aus Xylol umkrystallisiert bildet sie rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 285°, die in Alkohol wenig, in Aceton und Chloroform recht leicht braunrot löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön kornblumenblau. Durch

[1]) Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser scheidet sich eine braune Säure ab, die mit der Oxy-p-dianilidoterephthalsäure identisch zu sein scheint.

[2]) Die Stellung des Hydroxyls ist nicht bekannt.

Digitized by Google

Kochen mit Zinkstaub und Eisessig findet Reduktion zur p-Dianilidoterephthalsäure statt.

Analysen, mit Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt:

0,1217 g gaben 0,2973 CO_2 und 0,0463 H_2O.
0,1306 g „ 0,3160 CO_2 „ 0,0520 H_2O.
0,1362 g „ 9,45 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.
0,1340 g „ 9,0 ccm „ „ 20° „ 752 mm „ .

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_5$	Gef.	
C	65,93	66,62	65,99
H	4,39	4,22	4,42
N	7,69	7,82	7,46

Die Metallsalze sind meist braun oder braungrün. *Bariumsalz* braungrün, getrocknet bei 140°.

0,1700 g gaben 0,0800 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_5Ba$	Gef.
Ba	27,45	27,67

In analoger Weise wie die p-Dianilidoterephthalsäure lassen sich die ihr ähnlichen *p-Di-α-* und *p-Di-β-naphthylamino-terephthalsäure*, $C_6H_2(CO_2H)_2(NHC_{10}H_7)_2$, sowie die *p-Di-o-* und *p-Di-p-anisidoterephthalsäure*, $C_6H_2(NH.C_6H_4OCH_3)_2(CO_2H)_2$ [1]), aus ihren Estern durch Verseifung gewinnen.

Die *p-Di-α-naphthylaminoterephthalsäure* läßt sich durch Abkühlen ihrer gesättigten heißen roten Lösung in Nitrobenzol in stumpf blauen Kryställchen, die *p-Di-β-naphthylaminoterephthalsäure* in glänzend blauvioletten Nädelchen erhalten. Letztere Säure bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches *Natriumsalz*; dasselbe krystallisiert in schönen gelbgrünen glänzenden Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie im Exsiccator verlieren.

0,2303 g lufttrocknes Salz verloren über H_2SO_4 0,0292 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{18}N_2O_4Na_2.4H_2O$	Gef.
H_2O	12,77	12,68

0,1470 g wasserfreies Salz gaben 0,0412 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{28}H_{18}N_2O_4Na_2$	Gef.
Na	9,35	9,07

[1]) Analysen dieser Säuren in der Habilitationsschrift.

Digitized by Google

Die *p-Dianisidoterephthalsäuren* sind ausgezeichnet durch ihre verhältnismäßig leichte Löslichkeit in heißem Amylalkohol; sie krystallisieren aus den tief braungelben amylalkoholischen Lösungen in glänzend violettblauen, mikroskopischen Prismen.

p-Di-2-aminophenylamino-terephthalsäure
(Formel VII; $Ar'' = C_6H_4$).

Eine Suspension von 1,0 g des Diäthylesters in 50 ccm Alkohol wird unter Rückfluß mit 4,8 ccm Normalkalilauge eine halbe Stunde gekocht; die entstandene tief orangerote Lösung wird konzentriert, mit viel Wasser verdünnt, eventuell filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wodurch die p-Di-2-aminophenylaminoterephthalsäure als hell braungelbes Pulver nahezu quantitativ ausfällt; sie löst sich wenig mit brauner Farbe in Aceton, Alkohol und Amylalkohol. Ihre blaue Lösung in konz. Schwefelsäure besitzt rote Fluorescenz. Da es nicht gelang, die Säure umzukrystallisieren, wurde sie zur Analyse aus ihrer ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure umgefällt, auf welche Weise sie allerdings noch nicht in vollständig reinem Zustande erhalten wurde.

0,1630 g gaben 0,3865 CO_2 und 0,0735 H_2O.
0,1296 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 24° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_4$	Gef.
C	63,49	64,66
H	4,76	5,01
N	14,82	14,50

Von ihren Salzen sind das Cupri-, Ferri- und Ferrosalz blau, die meisten anderen grün bis braungrün.

Sehr ähnlich ist die *p-Di-2-amino-4-methylphenylaminoterephthalsäure*, die gleichfalls in Form eines braungelben Pulvers gewonnen wurde.

0,1305 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 15° u. 774 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_4$	Gef.
N	13,80	14,18

Die Lösung dieser Säure in konz. Schwefelsäure ist grün und zeigt rote Fluorescenz.

Digitized by Google

p-Di-äthylamino-terephthalsäure
(Formel VIII; Alk = C_2H_5).

Eine Lösung von 1 g des Diäthylesters in etwa 40 ccm Alkohol wurde mit 7 ccm Normalkalilauge unter Rückfluß $1^1/_2$ Stunden gekocht. Die jetzt orangefarbene, hellgrün fluorescierende Flüssigkeit wurde konzentriert und nach Verdünnen mit etwa 150 ccm Wasser mit 7 ccm Normalsalzsäure versetzt. Die Farbe der Lösung schlug in ein blasses Hellrot um, die Fluorescenz verschwand und es schied sich allmählich die p-Diäthylaminoterephthalsäure in einer Menge von 0,74 g in fast farblosen Krystallen ab. Diese in kaltem Wasser nahezu unlösliche Säure löst sich in Alkohol und Aceton wenig, besser in Amylalkohol deutlich orangegelb. Die Substanz läßt sich aus Nitrobenzol, worin sie sich in der Hitze nicht unbeträchtlich mit roter Farbe löst, umkrystallisieren.

0,1744 g gaben 0,3668 CO_2 und 0,1069 H_2O.
0,1386 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 23° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_4$	Gef.
C	57,14	57,36
H	6,35	6,24
N	11,11	11,40

Die Metallsalze dieser Säure sind bedeutend leichter löslich als die Salze der p-Diarylaminoterephthalsäuren, auch sind einige, wie das Mercuri- und Cadmiumsalz farblos. Das grüne *Bariumsalz* wurde zur Analyse bei 130° getrocknet:

0,1570 g gaben 0,0930 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4Ba$	Gef.
Ba	35,40	34,82

p-Di-methylamino-terephthalsäure
(Formel VIII; Alk = CH_3)

unterscheidet sich von der vorigen durch leichtere Löslichkeit in Alkohol — gleichfalls mit orangegelber Farbe — und in heißem Wasser. Sie krystallisiert aus Wasser in nahezu farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 295°.

Digitized by Google

0,1903 g gaben 0,3755 CO_2 und 0,0971 H_2O.
0,1594 g „ 17,35 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$	Gef.
C	53,57	53,82
H	5,36	5,68
N	12,50	12,32

p-Di-aryl- und p-Di-alkylamino-terephthalsäure-monoalkylester.

Aus einigen p-Diaryl- und p-Dialkylaminoterephthalsäuredialkylestern lassen sich entsprechende Estersäuren erhalten, wenn man bei der Verseifung auf 1 Mol. Ester bloß 1 Mol. Kalihydrat anwendet. So ließ sich die p-Dianilido-, p-Diäthylamino- und p-Dimethylaminoterephthaläthylestersäure darstellen. Dagegen versagte diese Methode beim p-Di-α- und p-Di-β-naphthylaminoterephthalsäureester, sowie beim p-Di-2-aminophenylaminoterephthalsäureester: hier blieb die eine Hälfte der Substanz unangegriffen, während die andere bis zur Säure verseift wurde.

p-Dianilidoterephthalsäuremonoäthylester (Formel IX; X = C_6H_5).

Eine warme Lösung von 1,22 g p-Dianilidoterephthaldiäthylester in 120 ccm Alkohol wird unter Umschütteln mit 6 ccm Normalkalilauge versetzt und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die orangefarbene Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der orangegelbe Rückstand, der wesentlich aus dem Kaliumsalz der Estersäure besteht, wird mit Wasser aufgenommen und die von einer geringen Menge unangegriffenen Diäthylesters filtrierte Flüssigkeit angesäuert; die wasserunlösliche Estersäure fällt als orangeroter, voluminöser Niederschlag aus: aus 80prozentigem Alkohol krystallisiert sie in glänzend roten Nadeln vom Schmelzp. 258°.

0,1644 g gaben 0,4253 CO_2 und 0,0843 H_2O.
0,1496 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_4$	Gef.
C	70,21	70,56
H	5,32	5,70
N	7,45	7,50

In den gewöhnlichen organischen Mitteln löst sich diese Estersäure ziemlich leicht. Beim Kochen in starker Sodalösung wird sie weiter verseift zum Natriumsalz der Säure. Die Metallsalze der Estersäure, die mit Ausnahme derer der Alkalien meist schwer in Wasser löslich sind, sind intensiv farbig. Das *Bariumsalz* krystallisiert mit 5 Mol. Wasser in goldgelben Nadeln.

0,1318 g lufttrocknes Salz verloren bei 105° 0,0116 g.

Ber. für $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ba.5H_2O$		Gef.
H_2O	9,21	8,80

0,1190 g wasserfreies Salz gaben 0,0308 $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ba$		Gef.
Ba	15,44	15,20

p-Di-äthylamino-terephthalsäuremonoäthylester

(Formel IX: X = C_2H_5)

bildet rote Nädelchen vom Schmelzp. 179°, die wenig in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol rot löslich sind. Hübsche Kryställchen lassen sich durch Zusatz von Ligroin zu einer ziemlich konz. Benzollösung erzielen.

0,1666 g gaben 0,3674 CO_2 und 0,1103 H_2O.

0,1600 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_4$	Gef.
C	60,00	60,14
H	7,14	7,36
N	10,00	10,05

VI. Arylamino-p-oxyterephthalsäuren und Ester.

Anilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester

(Formel X; Ar = C_6H_5).

Eine heiße Lösung von 4 g Succinylobernsteinsäurediäthylester und 4 Jod in 12 ccm Eisessig und 45 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 4 ccm Anilin in 30 ccm Alkohol und 8 ccm Eisessig eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der schön roten

Digitized by Google

Reaktionsflüssigkeit entstand eine geringe Fällung, die wesentlich aus p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester bestand; das Filtrat davon wurde aufgekocht und bis zur Trübung mit heißem Wasser (etwa 200 ccm Wasser) versetzt; der Anilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester schied sich noch, mit etwas p-Dianilidoterephthalsäurediäthylester vermengt, als dunkelrotes Öl ab, das in der Kälte zu roten krystallinen Krusten (3,5 g) erstarrte. Der wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Anilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester bildet ziegelrote Prismen, die bei 83—84° schmelzen.

0,1550 g gaben 0,3740 CO_2 und 0,0834 H_2O.
0,1584 g „ 6,0 ccm Stickgas bei 19° und 761 mm Druck.
0,4093 g „ in 18,3 Benzol 0,361° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{18}H_{19}NO_5$	Gef.
C	65,65	65,81
H	5,77	5,98
N	4,26	4,40
M	329	310

Der Ester ist in Äther, Essigester und Benzol spielend leicht tief orangerot löslich, auch in absolutem Alkohol und Ligroin löst er sich ziemlich leicht. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön rot.

Dibenzoylverbindung des Anilido-p-oxyterephthalsäurediäthylesters,

$C_6H_2(N.COC_6H_5.C_6H_5)(O.COC_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2$,

dargestellt durch Erhitzen einer Lösung des Esters (1 g) in Benzoylchlorid (5 ccm), Abtreiben des überschüssigen Benzoylchlorids mit Wasserdampf, Aufnehmen des zurückbleibenden Öls mit Alkohol und Fällen dieser alkoholischen Lösung mit Wasser. Schwach gelbe Flocken, die in organischen Mitteln äußerst leicht gelb löslich sind.

0,1465 g gaben 0,3814 CO_2 und 0,0700 H_2O.
0,1520 g „ 3,3 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{27}NO_7$	Gef.
C	71,51	71,02
H	5,03	5,31
N	2,60	2,48

Digitized by Google

p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester

(Formel X; Ar = $C_6H_4^{(4)}J$).

Eine Lösung von 2,5 g Succinylobernsteinsäurediäthylester und 2,5 g Jod in 10 ccm Eisessig und 40 ccm Alkohol wurde mit einer solchen von 4,5 g p-Jodanilin in 5 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol 1—2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die tiefrote Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei orangebrauner Krystalle. Dieselben sind ein Gemisch von wenig p-Dijodanilidoterephthalsäurediäthylester und viel p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester; auf Grund seiner leichteren Löslichkeit in Alkohol läßt sich letzterer von ersterem trennen. Der wiederholt aus Alkohol und Benzol-Ligroin umkrystallisierte p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäurediäthylester bildet orangerote Nadeln vom Schmelzp. 119°; er ist in den meisten organischen Mitteln leicht orangerot löslich. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

0,1828 g gaben 0,0967 AgJ.
0,1540 g „ 4,6 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.
0,4775 g „ in 17,3 Benzol 0,328° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{18}H_{18}NO_5J$	Gef.
J	27,91	28,59
N	3,08	3,40
M	455	420

β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäurediäthylester

(Formel X; Ar = $C_{10}H_7$).

Eine Lösung von 3 g Succinylobernsteinsäurediäthylester und 3 g Jod in 12 ccm Eisessig und 35 ccm Alkohol wurde mit einer solchen von 4,5 g β-Naphthylamin in 6 ccm Eisessig und 35 ccm Alkohol eine halbe Stunde gekocht. Nach eintägigem Stehen war die tiefrote Flüssigkeit erfüllt mit orangeroten Krystallen nahezu reinen β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäureesters; dieselben wurden in etwa 15 ccm Benzol gelöst; beim Versetzen dieser tiefroten Lösung mit etwa dem fünffachen Volumen Alkohol krystallisierte bald reiner β-Naphthyl-

Digitized by Google

amino-p-oxyterephthalsäurediäthylester vom Schmelzpunkt 125° in einer Menge von 3,5 g in tief orangefarbenen Nädelchen aus.

0,1480 g gaben 0,3795 CO_2 und 0,0768 H_2O.
0,1693 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.
0,3117 g „ in 13,6 Phenol 0,42° Gefrierp.-Erniedrigung.

	Ber. für $C_{22}H_{21}NO_5$	Gef.
C	69,66	69,93
H	5,54	5,76
N	3,70	4,13
M	379	393

Der Ester löst sich mit roter Farbe spielend in Chloroform, recht leicht auch in Benzol und Essigester, weniger in Äther und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

Arylamino-p-oxyterephthalsäuren.

Anilido-p-oxyterephthalsäure (Formel XI, Ar = C_6H_5).

Die Darstellung erfolgt — ebenso wie die der übrigen Arylamino-p-oxyterephthalsäuren — durch Kochen einer alkoholischen Lösung des zugehörigen Esters (1 Mol.) mit Kalihydrat (mindestens 2 Mol.), wodurch sehr bald Verseifung zum Kaliumsalz der Säure eintritt; die schön gelbbraune alkoholische Lösung wird konzentriert, mit viel Wasser verdünnt, eventuell filtriert und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Die Anilido-p-oxyterephthalsäure scheidet sich dabei quantitativ in braunroten Flocken ab; aus Alkohol oder Nitrobenzol krystallisiert sie in glänzend braunroten Nädelchen.

0,1442 g gaben 0,3273 CO_2 und 0,0566 H_2O.
0,1608 g „ 7,65 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_5$	Gef.
C	61,54	61,90
H	4,03	4,36
N	5,13	5,33

Die Anilido-p-oxyterephthalsäure löst sich nicht unbeträchtlich in Alkohol, Aceton, Essigester, auch in Äther tief orangefarben. Auch in reinem heißen Wasser

Digitized by Google

ist die Säure ziemlich stark gelb löslich; ihre Salze sind sämtlich intensiv farbig und, mit Ausnahme der gelbgrünen Alkali- und Erdalkisalze, in kaltem Wasser schwer löslich.

p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäure (Formel XI, Ar = $C_6H_4^{(4)}J$) bildet aus Nitrobenzol umkrystallisiert glänzend orangerote Nädelchen, ist in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften der vorigen Säure sehr ähnlich.

0,1666 g gaben 0,1000 AgJ.

0,1848 g „ 6,5 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}NO_5J$	Gef.
J	31,83	32,44
N	3,51	3,85

Das *Bariumsalz* bildet grüne Würfelchen; getr. bei 135°.

0,2635 g gaben 0,1136 $BaSO_4$.

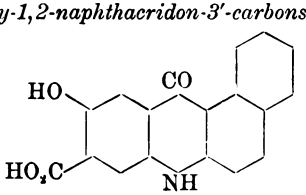
	Ber. für $C_{14}H_8NO_5JBa$	Gef.
Ba	25,65	25,34

β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäure
(Formel XI; Ar = $C_{10}H_7$).

Diese aus Alkohol in violettroten Prismen krystallisierende Säure verwandelt sich bei etwa 280° unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd in ein grünes Produkt.[1]) In Alkohol und Aceton ist die β-Naphthyl-amino-p-oxyterephthalsäure ziemlich stark orangegelb löslich.

[1]) Aus diesem Produkt konnte bisher durch Behandeln mit Sodalösung und Ansäuern des orangegelben, grün fluoreszierenden Filtrats die aus Aceton in grünlichgelben Nädelchen krystallisierende

2'-Oxy-1,2-naphthacridon-3'-carbonsäure



isoliert werden.

0,1247 g gaben 0,3235 CO_2 und 0,0432 H_2O

0,1587 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

Digitized by Google

0,1472 g gaben 0,3580 CO_2 und 0,0604 H_2O.
0,1623 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{13}NO_5$	Gef.
C	66,87	66,33
H	4,03	4,56
N	4,33	4,35

β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäuremonoäthylester
(Formel XII, Ar = $C_{10}H_7$).

Eine Lösung von 1,0 g β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäurediäthylester in etwa 80 ccm Alkohol wird mit 2,65 ccm Normalkalilauge längere Zeit gekocht, dann auf dem Wasserbade eingedampft; der orangefarbene Rückstand wird mit Wasser aufgenommen; beim Ansäuern dieser eventuell filtrierten wäßrigen Lösung fällt der β-Naphthylamino-p-oxyterephthalsäuremonoäthylester als voluminöser orangefarbener Niederschlag quantitativ aus; aus 70 prozentigem Alkohol krystallisiert er in orangen Nädelchen vom Schmelzp. 253°.

0,1538 g gaben 0,3867 CO_2 und 0,0709 H_2O.
0,1568 g „ 5,45 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{17}NO_5$	Gef.
C	68,38	68,57
H	4,84	5,12
N	3,99	3,94

Der Monoester löst sich in Aceton und Essigäther recht leicht schon in der Kälte, schwieriger in Alkohol, nur wenig in Benzol; die Lösungen sind orange. Durch

---

	Ber. für $C_{18}H_{11}NO_4$	Gef.
C	70,82	70,75
H	3,60	3,85
N	4,60	4,40

Diese Säure löst sich in den meisten organischen Mitteln nur wenig mit orangegelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz. Ihr wasserunlösliches, grüngelbes Bariumsalz war zur Analyse bei 135° getrocknet.

0,1488g gaben 0,0460 $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{18}H_{10}NO_4)_2Ba$		Gef.
Ba	18,42	18,23.

Digitized by Google

Kochen mit starker Sodalösung erfolgt Verseifung zum Natriumsalz der Säure.

Von seinen unlöslichen Schwermetallsalzen ist das Bleisalz orange, das Kupfersalz grün, das Ferrisalz dunkelgrün. Das *Bariumsalz* krystallisiert in kanariengelben Nädelchen mit 9 Mol. Krystallwasser. Das bei 105° entwässerte Salz ist dunkelgelb.

0,3417 g lufttrocknes Salz verloren bei 105° 0,0568 g.

Ber. für $(C_{20}H_{16}NO_5)_2Ba.9H_2O$	Gef.
H_2O 16,22	16,62

0,1820 g wasserfreies Salz gaben 0,0500 $BaSO_4$.

0,1500 g „ „ „ 4,6 ccm Stickgas bei 24° und 754 mm Druck.

Ber. für $(C_{20}H_{16}NO_5)_2Ba$	Gef.
Ba 16,37	16,14
N 3,34	3,43

VII. Symmetrischer Diphenylharnstoff aus Succinylobernsteinsäurediäthylester.

Zu 6 ccm Anilin, die im Ölbad auf 180° erhitzt waren, wurde 1 g Succinylobernsteinsäureester zugefügt und die bald rot werdende Lösung eine halbe Stunde erhitzt (Temperatur des Ölbades 190°). Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einer roten krystallinischen Masse; dieselbe wurde mit wenig kaltem Alkohol verrührt und abgesaugt; es blieben 0,75 g farblose Nadeln fast reinen symmetrischen Diphenylharnstoffs zurück, der nach einmaliger Umkrystallisation aus Amylalkohol bei 239° schmolz.

0,1098 g gaben 0,2968 CO_2 und 0,0575 H_2O.

0,1710 g „ 21,3 ccm Stickgas bei 25° und 753 mm Druck.

0,2268 g „ in 18,9 Phenol 0,39° Gefrierp.-Erniedrigung.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gef.
C 73,58	73,72
H 5,66	5,82
N 13,20	13,55
M 212	222

Nunmehr gedenke ich, die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 1,3-Diketohexamethylen-dicarbonsäureester zu studieren.

Digitized by Google

Stereoisomerie von Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen;

von *E. Wedekind* und *K. Bandau.*

[48. Mitteilung[1]) über das asymmetrische Stickstoffatom.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

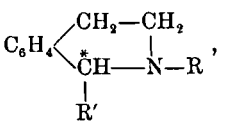
(Eingelaufen am 30. März 1914.)

Kürzlich zeigten wir[2]), daß die von der stereochemischen Theorie vorauszusehende Isomerie von *inaktiven* Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff sich entsprechend den Symbolen

$$\left\{\begin{matrix} C+\ldots N+ \\ C-\ldots N- \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} C+\ldots N- \\ C-\ldots N+ \end{matrix}\right\}$$

in der Tetrahydroisochinolinreihe leicht verwirklichen läßt.

Es lag nun nahe, die für derartige Untersuchungen offenbar recht geeigneten *asymmetrischen tertiären Tetrahydroisochinolinbasen,*



mit *optisch-aktiven* Alkyljodiden zusammenzubringen, wobei zugleich ein asymmetrisches Stickstoffatom entsteht. Am meisten Aussicht auf Erfolg bot der von E. und O. Wedekind und F. Ney[3]) vielfach benützte Jodessigsäure-l-menthylester, der mit nichtasymmetrischen

[1]) Die letzten Mitteilungen s. Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1298, 2940 (1912); **46**, 1895 (1913) und diese Annalen **401**, 326ff. (1913).

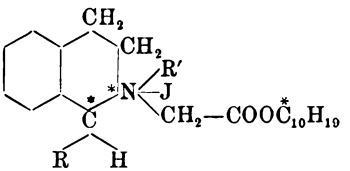
[2]) Diese Annalen **401**, 326ff. (1913).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 456 (1908); **42**, 2138 (1909); **45**, 1298 (1912).

Digitized by Google

tertiären Tetrahydroisochinolinbasen stets die erwarteten beiden isomeren Salze geliefert hatte.

In dem nunmehr zu prüfenden Falle handelt es sich um Salze von folgendem Typus:



Derartige Verbindungen (mit drei asymmetrischen Zentren) lassen vier Stereoisomere voraussehen, welche folgenden Symbolen[1]) entsprechen:

I. (C + . . . N +)C − II. (C − . . . N −)C −

III. (C + . . . N −)C − IV. (C − . . . C +)C −

Da diese Isomeren keine Spiegelbilder sind, müssen sie unter günstigen Löslichkeitsverhältnissen durch direkte Krystallisation voneinander trennbar sein.

Die zunächst gewählte Tertiärbase, das *N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin*, das sich schon bei den in der früheren Arbeit beschriebenen Versuchen bewährt hatte, erwies sich als sehr geeignetes Versuchsobjekt, denn der rohe *N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid-l-menthylester* lieferte zunächst bei der systematischen Fraktionierung drei verschiedene gut definierte und gleich zusammengesetzte Salze; aus den letzten Mutterlaugen kam schließlich in sehr geringen Mengen noch ein viertes Salz heraus, das zwar auch dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die drei anderen Salze, aber sich nicht näher charakterisieren ließ. Daß hier die vierte von der Theorie verlangte Modifikation vorliegt, ist zwar sehr wahrscheinlich, ließ sich aber nicht einwandfrei beweisen, da sich dieses Salz von dem einen der drei anderen nicht mit der genügenden Schärfe unterscheiden ließ.

[1]) Die eingeklammerten Zeichen bedeuten die dem heterocyclischen Ring angehörigen asymmetrischen Zentren; C— ist der l-Menthylrest.

Digitized by Google

Die Differenzen in den Eigenschaften der übrigen isomeren Salze sind sehr ausgeprägt und erstrecken sich auf Zersetzungpunkt, Krystallform, spezifische Drehung und Löslichkeit. Am geringsten sind die Unterschiede in den optischen Drehungen, dafür ergaben sich um so charakteristischere Merkmale in den Krystallformen (vgl. experimenteller Teil). Die Eigenschaften der drei Salze, welche fortan in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit als α-, β- und γ-Salze bezeichnet sind, haben wir in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

	Zersetzungspunkt	spez. Drehung $[\alpha]_D$ in Äthylalkohol	Krystallform	Löslichkeit[1])
α	201—203°	— 35,9°	rhomb. hemiedr.	s
β	195°	— 31,0°	rhomb. holoedr.	l
γ	162°	— 27,2°	monoklin	l

Das vierte Salz zersetzt sich gegen 195° und krystallisiert schlecht.

Die Verteilung der isomeren Salze auf die oben angegebenen Symbole ist natürlich nicht leicht; die Beobachtungen über das Ergebnis der Eliminierung des Mentholrestes mittelst Silberoxyd nach dem Vorbild der früher bei anderen Mentholestersalzen studierten Reaktion[2]) haben immerhin einige Anhaltspunkte nach dieser Richtung ergeben.

Es zeigte sich folgendes:

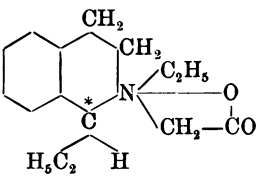
Das α-Salz ($[\alpha]_D = -36°$) lieferte ein rechtsdrehendes Betain, β- und γ-Salz dagegen linksdrehende Betaine. Besonders bemerkenswert ist, daß das Salz mit der höchsten *Links*drehung ein *rechts*drehendes Betain liefert. Schlüsse auf die Konfiguration der isomeren Salze wird man nur aus der Dreh*richtung* der *Betaine*, nicht aus der Größe der spezifischen Drehung der drei Salze ziehen

[1]) s bedeutet schwerlöslich, l leichtlöslich.

[2]) Vgl. E. u. O. Wedekind bzw. F. Ney, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 456 (1908); **43**, 2121 (1910).

Digitized by Google

können. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Drehung der Betaine in allen untersuchten Lösungsmitteln — auch in Chloroform — unveränderlich ist (im Gegensatz zu den optisch sehr labilen Betainen von E. und O. Wedekind und F. Ney), woraus sich mit einiger Wahrscheinlichkeit ergibt, daß ihre Aktivität nur noch dem asymmetrischen *Kohlenstoff* zu verdanken ist. Danach könnte das α-Salz, das ein d-Betain liefert, den Symbolen I bzw. III (s. o.) entsprechen; das daraus entstehende Betain (*vor* Verlust der Stickstoffaktivität)



wäre dann durch die Symbole (C + ... N +) bzw. (C + ... N −) wiederzugeben. Da mit Rücksicht auf die optische Beständigkeit der Stickstoff kaum für die Drehung in Betracht kommen kann, so wäre für das Betain eine halbracemische Form

$$\left\{\begin{matrix} C + \ldots N + \\ C + \ldots N - \end{matrix}\right\}$$

anzunehmen.

Die β- und γ-Salze, welche beide l-Betaine liefern, würden dann den Symbolen II bzw. IV entsprechen; macht man auch hier die Annahme, daß die Stickstoffdrehung verschwunden ist, so müßte aus den β- und γ-Salzen dasselbe halbracemische Betain

$$\left\{\begin{matrix} C - \ldots N - \\ C - \ldots N + \end{matrix}\right\}$$

entstehen. Die Identität der gebildeten beiden Betaine konnte allerdings nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da sie infolge ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften als solche nicht isolierbar sind.

Das vierte nicht mit Sicherheit als isomer bestimmte Salz könnte, wie das α-Salz, den Symbolen I oder III entsprechen. Eine Verteilung der Salze β und γ auf die

Digitized by Google

Symbole II und IV wäre möglich, wenn man dem aktiven Mentholrest einen Einfluß auf die Drehgröße der Salzmoleküle zuerkennen will; dann würde das β-Salz ($[\alpha]_D = -31^0$) die Konfiguration (C — . . . N —) C — (II) haben und das γ-Salz ($[\alpha]_D = -27^0$) die Konfiguration (C — . . . N +) C — (IV).

Auch ein homologes Ammoniumsalz — der *N-Äthyl-l-propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester* — krystallisiert gut; die Löslichkeit ist allerdings schon größer, womit die Schwierigkeiten der fraktionierten Krystallisation zunehmen.

Es konnten hier nur *zwei* isomere Salze isoliert werden: das schwerlösliche Salz (α) hat den Zersetzungspunkt 182—183° und die spez. Drehung $[\alpha]_D = -25{,}2^0$, während das leichter lösliche Salz sich bei 163—165° zersetzt und die spez. Drehung $[\alpha]_D = -32{,}3^0$ zeigt. Die Eliminierung des Mentholrestes führte bei dem α-Salz zu einem *rechts*drehenden, bei dem β-Salz zu einem schwach *links*drehenden Betain. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß in diesem Falle partiell-racemische Verbindungen der Symbole I und III bzw. II und IV vorliegen, welche auch mechanische Gemenge sein können, die sich bei den relativ ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen nicht weiter trennen lassen. Mit dieser Annahme würde jedenfalls die Entstehung von einem d- bzw. l-Betain aus dem α- bzw. β-Salz in Einklang stehen. Läßt man einen Einfluß des Stickstoffs auf die Drehgröße der Salze zu, so würde das α-Salz ($[\alpha]_D = -25{,}2^0$) eine partiell racemische Verbindung

$$\left\{\begin{matrix}(C + \ldots N +) C - \\ (C + \ldots N -) C -\end{matrix}\right\}$$

sein, während dem β-Salz ($[\alpha]_D = -32{,}3^0$) das Symbol

$$\left\{\begin{matrix}(C - \ldots N -) C - \\ (C - \ldots N +) C -\end{matrix}\right\}$$

zukäme.

Hieraus ergibt sich die Konfiguration der Betaine entsprechend folgenden Symbolen:

Digitized by Google

$$\left\{\begin{matrix} C+\ldots N+ \\ C+\ldots N- \end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix} C-\ldots N- \\ C-\ldots N+ \end{matrix}\right\}.$$

Die mit Jodessigsäure-*d*-menthylester zu erwartenden Isomeren konnten nicht dargestellt werden, da das Ausgangsmaterial –*d*–Menthol- nicht zu beschaffen war.

Experimentelles.

N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium jodidessigsäure-l-menthylester.

N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin (10 g) vereinigt sich mit Jodessigsäure-l-menthylester (17 g) bei Zimmertemperatur innerhalb 8 Tagen. Das krystallinische Rohprodukt wird zunächst nur durch Waschen mit Äther gereinigt.

0,1480 g gaben 0,3145 CO_2, 0,0993 H_2O und 0,0365 J.

	Ber. für $C_{25}H_{40}O_2NJ$	Gef.
C	58,45	57,96
H	7,85	7,51
J	24,74	24,66

Durch systematische fraktionierte Krystallisation — am besten aus absolutem Alkohol — gelingt es, das Salz zunächst in drei Fraktionen von verschiedener Löslichkeit zu zerlegen.

α-Jodid.

Der schwerlöslichste Anteil (*α-Jodid*) krystallisiert aus einer warmen, 2 prozentigen alkoholischen Lösung beim Erkalten leicht heraus; in Wasser und Aceton ist es wenig löslich.

0,1295 g gaben 0,2787 CO_2, 0,0925 H_2O und 0,0322 J.

	Ber. für $C_{25}H_{40}O_2NJ$	Gef.
C	58,45	58,65
H	7,85	7,99
J	24,74	24,86

Der Zersetzungspunkt liegt bei 201—203°.

Die Rotationswerte in drei verschiedenen Lösungsmitteln sind folgende (alle Messungen beziehen sich auf ein 1 dm-Rohr und 10 ccm Lösungsmittel):

Digitized by Google

1. In Äthylalkohol:
   0,2000 g gaben $\alpha = -0{,}72°$, wonach $[\alpha]_D = -36{,}0°$
   0,1500 g „ $\alpha = -0{,}54°$, „ $[\alpha]_D = -36{,}0°$ } Mittel $-35{,}9°$.
   0,1275 g „ $\alpha = -0{,}46°$, „ $[\alpha]_D = -35{,}8°$
2. In Methylalkohol:
   0,1022 g gaben $\alpha = -0{,}35°$, wonach $[\alpha]_D = -34{,}7°$
   0,3000 g „ $\alpha = -1{,}04°$, „ $[\alpha]_D = -34{,}6°$ } Mittel $-34{,}6°$.
   0,3180 g „ $\alpha = -1{,}1°$, „ $[\alpha]_D = -34{,}6°$
3. In Chloroform:
   0,2757 g gaben $\alpha = -0{,}99°$, wonach $[\alpha]_D = -35{,}9°$.[1])

Die Drehung in Chloroform ist also nicht höher, als in Alkohol, was bei anderen aktiven Ammonsalzen häufig beobachtet wurde.

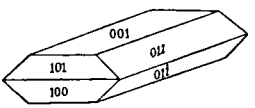


Fig. 1.

Das α-Jodid bildet schöne rhombische Krystalle (Fig. 1): die krystallographische Untersuchung[2]) ergab folgendes:

Krystallsystem: rhombisch, hemimorph nach der c-Achse; $a : b : c = 0{,}22406 : 1 : 0{,}87904$.

Beobachtete Formen: {001}, {00$\bar{1}$}, {011}, {01$\bar{1}$}, {101} und {100}.

Krystalle tafelig nach der Basis, gewöhnlich gestreckt in der Richtung der Brachyachse. {001} ist meist glänzender als {00$\bar{1}$}.

β-Jodid.

Die zweite Fraktion ist schon wesentlich löslicher in Alkohol und Aceton als das α-Jodid. Die Schwierigkeit bestand im wesentlichen in der Trennung von dem nächstfolgenden γ-Salz, dessen Löslichkeitsverhältnisse von denjenigen des β-Jodides nicht allzusehr abweichen. Die Reindarstellung des β-Salzes wird aber wieder etwas erleichtert durch die charakteristischen Krystalle, die es beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen bildet.

[1]) Dieser Wert erleidet keine zeitlichen Änderungen.

[2]) Diese und die weiter unten mitgeteilten Messungen sind von Hrn. Dr. V. Dürrfeld, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Straßburg, ausgeführt worden. Wir danken Hrn. Dr. Dürrfeld auch an dieser Stelle für seine Bemühungen.

Digitized by Google

0,1360 g gaben 0,2895 CO_2, 0,0972 H_2O und 0,0335 J.

	Ber. für $C_{25}H_{40}O_2NJ$	Gef.
C	58,45	58,33
H	7,85	7,99
J	24,74	24,63

Der Zersetzungspunkt liegt bei 195°.

Die Rotationswerte sind folgende:

1. In Äthylalkohol:
   0,1000 g gaben $\alpha = -0{,}31°$, wonach $[\alpha]_D = -31{,}0°$.
   0,1000 g „ $\alpha = -0{,}31°$, „ $[\alpha]_D = -31{,}0°$.
2. In Methylalkohol:
   0,1540 g gaben $\alpha = -0{,}47°$, wonach $[\alpha]_D = -30{,}5°$.
3. In Chloroform:
   0,3780 g gaben $\alpha = -1{,}12°$, wonach $[\alpha]_D = -29{,}6°$[1])

Auch hier sind also die Drehwerte in den drei Lösungsmitteln praktisch dieselben.

Die krystallographische Untersuchung führte zu folgendem Ergebnis:

Krystallsystem: rhomisch, holoedrisch.

$$a : b : c = 0{,}6023 : 1 : 1{,}0664.$$

Beobachtete Formen: {110}, {010}, {011} und {012}.

(110) : ($\bar{1}$10) = 62° 7′ (Grenzwerte 61° 58′ – 62° 26′).
(010) : (011) = 43° 9½′ („ 43° 37′ – 42° 35′).
(011) : (012) = 18° 24′ („ 18° 55′ – 17° 45′).

Krystalle (Fig. 2) dick- oder dünntafelig nach {010}, etwas gestreckt nach der Vertikalachse. Zuweilen herrscht ein Prismenpaar vor, dann unregelmäßiges Aussehen.

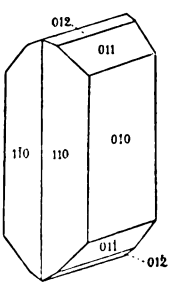


Fig. 2.

γ-Jodid.

Die Isolierung des dritten isomeren Salzes ist durch die relativ hohe Löslichkeit in Alkohol und Aceton erschwert. Die Reinigung, d. h. die Entfernung von anhaftendem β-Salz wurde indessen möglich durch die Löslichkeit in Wasser, worin das β- (und auch das α-Salz)

[1]) Vgl. Note 1 S. 328.

Digitized by Google

kaum löslich sind. Aus konz. wäßrigen Lösungen, die bei längerem Erwärmen schwach nach Menthol riechen, fällt das γ-Jodid zunächst als Öl aus, das beim Stehen allmählich krystallinisch wird.

0,1295 g gaben 0,0925 H_2O und 0,0320 J.
0,1100 g „ 0,2348 CO_2 und 0,0273 J.

	Ber. für $C_{25}H_{40}O_2NJ$	Gef.	
C	58,45	—	58,22
H	7,85	7,99	—
J	24,74	24,71	24,82

Der Zersetzungspunkt liegt bei 162°.

Die Rotationswerte sind folgende:

1. In Äthylalkol:
   0,2000 g gaben $\alpha = -0,55°$, wonach $[\alpha]_D = -27,5°$
   0,1000 g „ $\alpha = -0,27°$, „ $[\alpha]_D = -27,0°$ } Mittel $-27,2°$.
   0,3120 g „ $\alpha = -0,85°$, „ $[\alpha]_D = -27,2°$
2. In Methylalkohol:
   0,3000 g gaben $\alpha = -0,89°$, wonach $[\alpha]_D = -29,6°$
   0,3100 g „ $\alpha = -0,91°$, „ $[\alpha]_D = -29,3°$ } Mittel $-29,4°$.
   0,3050 g „ $\alpha = -0,89°$, „ $[\alpha]_D = -29,2°$
3. In Chloroform:
   0,2600 g gaben $\alpha = -0,65°$, wonach $[\alpha]_D = -25,0°$.[1])

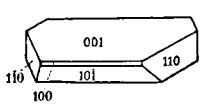


Fig. 3.

Das γ-Jodid konnte durch wiederholte vorsichtige Krystallisation aus Alkohol in schönen wohlausgebildeten Täfelchen (Fig. 3) erhalten werden, deren Messung folgendes ergab:

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2,013 : 1 : 2,1377; \ \beta = 70°.$$

Beobachtete Formen: {110}, {001}, {100}, {$\bar{1}$01}. Krystalle gestreckt nach der Orthoachse.

δ-Jodid(?).

In der Mutterlauge vom γ-Jodid fand sich ein braungefärbtes Öl, das erst nach wiederholter Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln teilweise fest wurde. Schließlich gelang es, eine gerade zur Analyse ausreichende Menge in reinem Zustande zu gewinnen.

[1]) Vgl. Note 1 auf S. 328.

Digitized by Google

0,0595 g gaben 0,1280 CO_2 und 0,0420 H_2O und 0,0145 J.

	Ber. für $C_{25}H_{40}O_2N$	Gef.
C	58,45	58,67
H	7,85	7,90
J	24,75	24,37

Dieses Jodid zersetzt sich bei 194—195°, also ungefähr bei derselben Temperatur, wie das β-Jodid; es zeigt kein besonderes Krystallisationsvermögen. Da es aus Materialmangel nicht möglich war, das Salz näher zu charakterisieren, muß es einstweilen dahingestellt bleiben, ob hier wirklich die vierte Modifikation des N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-l-menthylesters vorliegt. Die Identität der Zersetzungspunkte von β- und δ-Jodid würde nach den früheren Erfahrungen[1]) über Schmelzpunkte von stereoisomeren Ammoniumsalzen nicht dagegen sprechen; dazu käme der große Löslichkeitsunterschied.

Umwandlung der isomeren Jodide in die Betaine.

Die Selbstverseifung der Ammoniumester erfolgte in der früher wiederholt beschriebenen Weise mittelst feuchten Silberoxydes. Als Lösungsmittel diente Methylalkohol. Der Geruch nach Menthol trat in allen Fällen sofort nach dem Schütteln mit Silberoxyd auf. Da es nicht gelang, die entstandenen sehr hygroskopischen Betaine in reinem Zustande zu gewinnen, so mußten wir uns damit begnügen, das Drehvermögen annähernd zu ermitteln, indem von gewogenen Mengen der Jodide ausgegangen wurde; nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers wurde das gebildete Menthol mit Wasserdampf abgeblasen, die hinterbliebene Flüssigkeit geklärt, auf ein bestimmtes Volumen Wasser gebracht und direkt polarisiert. Die Bestimmungen ergaben natürlich unter sich

[1]) Vgl. die beiden isomeren N-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodide, die denselben Zersetzungspunkt haben, diese Annalen **401**, 330 (1913).

Digitized by Google

erhebliche Abweichungen, zumal die meist gefärbten oder stark getrübten Lösungen vor der Polarisation mit Tierkohle geschüttelt werden mußten.

Die Mittelwerte waren folgende:

Betain aus α-Jodid: $[\alpha]_D = + 16{,}8°$.
Betain aus β-Jodid: $[\alpha]_D = - 7{,}5°$.
Betain aus γ-Jodid: $[\alpha]_D = - 12{,}7°$.

Feststehend sind also lediglich die Drehungs*richtungen*; somit ist das Betain aus dem α-Jodid sicher verschieden von den Betainen aus dem β- und γ-Jodid. Diese könnten in reinem Zustande identisch sein.

Die Drehungen der Betaine erleiden keine zeitlichen Veränderungen.

Stereoisomere N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester.

Ein Gemenge von N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin (3 g) und Jodessigsäure-l-menthylester (4,7 g) liefert nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur ein krystallinisches Ammoniumsalz. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Aceton gewinnt man zwei Salze von verschiedener Löslichkeit, die sich durch fortgesetzte Fraktionierung nicht weiter zerlegen ließen.

Der schwerer lösliche Anteil (α-Jodid) besteht aus wohlausgebildeten Krystallen, während der leichter lösliche Teil (β-Jodid) weniger gut krystallisiert (meßbare Krystalle konnten nicht erhalten werden).

I. *α-Jodid.* 0,1130 g gaben 0,2433 CO_2, 0,0800 H_2O und 0,0272 J.
II. *β-Jodid.* 0,1295 g gaben 0,2806 CO_2, 0,0900 H_2O und 0,0312 J.

	Ber. für $C_{26}H_{42}O_2NJ$	Gef. I	Gef. II
C	59,17	58,72	59,10
H	8,03	7,92	7,77
J	24,08	24,07	24,09

Digitized by Google

Das α-Jodid zersetzt sich bei 182—183°, das β-Jodid bei 163—165°.[1])

Die Rotationswerte sind folgende:

α-Jodid. 0,2028 g (10 ccm Alkohol, 1 dcm-Rohr) gaben $\alpha = -0{,}51°$, wonach $[\alpha]_D = -25{,}15°$.

β-Jodid. 0,3876 g (10 ccm Alkohol, 1 dcm-Rohr) gaben $\alpha = -1{,}28°$, wonach $[\alpha]_D = -33{,}02°$

Die Verseifung mit Silberoxyd erfolgte in der oben bei den anderen Jodiden beschriebenen Weise.

0,4 g α-Jodid gaben nach dem Abblasen des Menthols (10 ccm Wasser, 1 dcm-Rohr) $\alpha = +0{,}46°$.

Das β-Jodid lieferte nach Eliminierung des Menthols eine derartig trübe Lösung, daß eine zuverlässige Beobachtung ausgeschlossen war; das in dieser Lösung enthaltene Betain wurde aber als *links*drehend erkannt.

Auch diese Betaine sind hygroskopisch und lassen sich auf keine Weise zur Krystallisation bringen.

Die Versuche werden mit Jodessigsäure-l-*bornyl*ester fortgesetzt.

[1]) Eine Zwischenfraktion zeigte den Zersetzungspunkt 170°; da auch die Drehung zwischen den Werten des α- und β-Jodides lag, so handelte es sich zweifellos um ein Gemisch der beiden Salze und nicht um ein drittes Isomeres.

Berichtigung.

Bd. 396, S. 272, Zeile 7 von unten

lies: „ein bei 88—89° schmelzendes Glykol"

statt: „ein bei 98—99° schmelzendes Glykol".

(Geschlossen den 20. April 1914.)

Digitized by Google

Register

über

Band 401, 402, 403 und 404,

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Acenaphthdiäthylindandion, $C_{19}H_{18}O_2$.

Acenaphthen, $C_{12}H_{10}$.

— -diäthylacetylcarbonsäure, $C_{19}H_{20}O_3$.

Acetothienon, C_6H_6OS.

Acetthiophenid, C_6H_7ONS.

Acetylacrylsäure, $C_5H_6O_3$.

Acetylenbindung, Add. v. $AsCl_3$, Fischer **403**, 106.

Acetylierung organischer Verbindungen, Knoevenagel **402**, 111ff., v. Aldehyden (Katalysatoren) 115, v. Ketonen 128, v. ätherartigen u. Ring-Oxyden 133.

Acetyl-methylhydantoin, $C_6H_8O_3N_2$.

— -theophyllin, $C_9H_{10}O_3N_4$.

7-Acyltheophylline und Abbau, Biltz-Strufe **404**, 170ff.

Aldehyde, Bldg. a., α, β-unges. Säuren, Weermann **401**, 4; Acetylierung, Knoevenagel **402**, 115; Vork. in grünen Blättern, Curtius-Franzen **404**, 101ff.

Aldosen (s. a. Hexosen u. Pentosen), Trennung v. Ketosen, Nef **403**, 209.

5-Alkoxyhydantoylharnstoffe, Biltz-Strufe **404**, 142, 157ff., Abbau ders. 162.

Allyläther v. Phenolen, s. Phenole.

— -bromphenol, C_9H_9OBr.

— -chlorphenol, C_9H_9OCl.

— -eugenol, $C_{13}H_{16}O_2$.

— -kresol, $C_{10}H_{12}O$.

— -kresotinsäure, $C_{11}H_{12}O_3$.

— -naphthol, $C_{13}H_{12}O$.

— -nitrophenol, $C_9H_9O_3N$.

— -oxyazobenzol, $C_{15}H_{14}ON_2$.

— -phenol ($C_9H_{10}O$), —e aus d. isom. Phenolallyläthern, Claisen-Eisleb **401**, 21ff., Uml. d. o- — in Cumarane 26.

— -salicyl-aldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$.

— - — -säure, $C_{10}H_{10}O_3$.

— -vanillin, $C_{11}H_{12}O_3$.

Amalinsäure, $C_{12}H_{14}O_8N_4$.

Amide, s. Säureamide.

Amino-methyl-naphthalin, $C_{11}H_{11}N$.

— - — -phenyl-phenylacrylsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.

— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.

Digitized by Google

Amino-phenyl-methyl-phenyl-acrylsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.

Ammoniumsalze (m. as. Stickst. u. as. Kohlenst.), s. Steroisomerie.

Anilidooxyterephthalsäure, $C_{14}H_{11}O_5N$.

Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$.

Anthocyane, Willstätter-Everest **401**, 189ff., Gruppen der — 195, Konstit. der — 199, Anthocyanidine 200, Anthocyanidin-Reaktion 205; — der Kornblume, „Cyanin" (s. d.) 193, 197, 209ff.

Anthocyanidine, Willstätter-Everest **401**, 200.

Apocamphancarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.

Apocamphanonitril, $C_{10}H_{15}N$.

Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.

Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Arsen-trichlorid, Addit. an Acetylenkörper, Fischer **403**, 106.
— -verbindungen, neue aliphat. — Fischer **403**, 106ff.

Arylamino-p-oxyterephthalsäuren, Liebermann **404**, 284, 315ff.

Äthenyldimethyluramil, $C_8H_9O_3N_3$.

Äther, Einw. v. Acetanhydrid, Knoevenagel **402**, 133.

Äthoxy-benzoyluramil, $C_{13}H_{13}O_5N_3$.
— -dimethyl-acetyluramil, $C_{10}H_{15}O_5N_3$.
— - — -benzoyluramil, $C_{15}H_{17}O_5N_3$.
— - — -uramilcarbonsäure, $C_9H_{13}O_6N_3$.
— -methyl-benzoyluramil, $C_{14}H_{15}O_5N_3$.
— - — -hydantoyl-dimethylharnstoff, $C_{10}H_{16}O_5N_4$.
— - — - — -methyl-äthylharnstoff, $C_{11}H_{18}O_5N_4$.
— - — - — - — -harnstoff, $C_9H_{14}O_5N_4$.
— - — -uramilcarbonsäure, $C_8H_{11}O_6N_3$.
— -uramilcarbonsäure, $C_7H_9O_6N_3$.

Äthyl-allyl-äthyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{16}H_{25}ON$.
— - — -propyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{17}H_{27}ON$.
— -aminomethylhydantoylmethyl-äthylharnstoff, $C_{11}H_{19}O_4N_5$.
— -äthyl-dihydroisochinolin, $C_{13}H_{17}N$.
— - — -tetrahydro-isochinolin, $C_{13}H_{19}N$.
— - — - — -isochinoliniumjodid-essigsäure-menthylester, $C_{25}H_{40}O_2NJ$.
— -benzyl-äthyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{20}H_{27}ON$.
— - — -propyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{21}H_{29}ON$.

Äthylenbindung, Reduzierbarkeit verschiedenartiger —en mit Pd-H_2, Wallach **403**, 74ff.

Äthyl-isopropyl-cyanessigsäure, $C_8H_{13}O_2N$.
— - — - essigsäure, $C_7H_{14}O_2$.
— - — -malonsäure, $C_8H_{14}O_4$.
— -propyl-tetrahydro-isochinolin, $C_{14}H_{21}N$.
— - — - — -isochinoliniumjodid-essigsäurementhylester, $C_{26}H_{42}O_2NJ$.
— -pseudoselenopyrin, $C_{12}H_{14}N_2Se$.
— -thiophenin, C_6H_9NS.

B.

Barbitursäuren, Salzbildg., Biltz **404**, 186ff.

Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$.

Benzalaceton, $C_{10}H_{10}O$.

Benzamidophenylbenzoxazol, $C_{20}H_{14}O_2N_2$.

Benzdiisoxazoldicarbonsäure, $C_{10}H_4O_6N_2$.

Benzenyl-dimethyluramil, $C_{13}H_{11}O_3N_3$.
— -uramil, $C_{11}H_7O_3N_3$.

Benzolformel, experim. Beweis, Borsche-Bahr **402**, 81ff.

Benzol-Ringspaltung ohne Abbau, Pauly-Gilmour-Will **403**, 119ff.

Benzolsulfosäure-azoaminomethyl naphthalin, $C_{17}H_{15}O_3N_3S$.

Digitized by Google

Benzoyltheophyllin, $C_{14}H_{12}O_3N_4$.
Benzyl-brommalonsäure, $C_{10}H_9O_4Br$.
— -diselenid, $C_{14}H_{14}Se_2$.
— -selenid, $C_{14}H_{14}Se$.
Bicyclische Verbindungen u. Vergleich m. Naphthalin, Fries **404**, 50ff.
Bisaccharide, Synth., Nef **403**, 226, 371.
Bisdimethyluramilcarbonsäure, $C_{14}H_{16}O_{10}N_6$.
α-Bis-Osen (Bis-Saccharide), Nef **403**, 228, 231.
Bispseudoselenopyrin, $C_{22}H_{22}N_4Se_2$.
α-Bis-Saccharide, s. α-Bis-Osen.
Bisselenopyrin, $C_{22}H_{22}N_4Se_2$.
Blätter, flüchtige Bestandteile der Hainbuchen- —, Curtius-Franzen **404**, 93ff.: Säuren 96ff., Aldehyde 101ff., Alkohole 124ff.
Braunalgen, Pigmente der —, Willstätter-Page **404**, 237ff.: Chlorophyll 237, quant. Best. 248, Fucoxanthin 253.
Brom-anil, $C_6O_2Br_4$.
— -apocamphanhydroximsäure, $C_{10}H_{16}O_2NBr$.
— -chlorpropylbenzol, $C_9H_{10}ClBr$.
— -dibromoxymethylphenyl-anilidopropen, $C_{16}H_{14}ONBr_3$.
— - — -äthoxypropen, $C_{12}H_{13}O_2Br_3$.
— - — -methoxypropen, $C_{11}H_{11}O_2Br_3$.
— - — -oxypropen, $C_{10}H_9O_2Br_3$.
— -lävulinsäure, $C_5H_7O_3Br$.
— -malonsäure ($C_3H_3O_4Br$), Einw. v. K-Xanthogenat a. —n, Biilmann-Madsen **402**, 331ff.
— -nitromethylnaphthalin, $C_{11}H_8O_2NBr$.
— -oxy-dibromphenyl-anilidopropen, $C_{15}H_{12}ONBr_3$.
— - — - — -methoxypropen, $C_{10}H_9O_2Br_3$.
— - — - — -oxypropen, $C_9H_7O_2Br_3$.
— - — -indazol, $C_7H_5ON_2Br$.
— - — -isopropylmalonlactonsäure, $C_6H_7O_4Br$.
Brom-phenol, C_6H_5OBr.
— -resorcin, $C_6H_5O_2Br$.
— -theophyllin, $C_7H_7O_2N_4Br$.
— -thiophen, C_4H_3BrS.
— -wasserstoff, Darst., Claisen-Eisleb **401**, 27.
Butadiene, Überf. in Thiophene, Steinkopf **403**, 11ff.
Butenol, C_4H_8O.
Buttersäure, $C_4H_8O_2$.
Butyraldehyd, C_4H_8O.

C.

Camphanreihe, Übergänge zwischen — u. Camphenreihe, Lipp **402**, 343ff., 349.
Carbonsäuren, Abbau (d. Amide) v. α, β-unges. — m. NaOCl, Weerman **401**, 4.
Carotin, $C_{40}H_{56}$.
Carvon, $C_{10}H_{14}O$.
Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$.
Chinhydrone, Konstit., Pfeiffer **404**, 1ff., 7, — m. Phenoläthern 2, m. aromat. Kohlenwasserstoffen 4, Farbe 15.
Chinone, s. Chinhydrone.
Chlor-aminomethylnaphthalin, $C_{11}H_{10}NCl$.
— -anil, $C_6O_2Cl_4$.
— -arsinosobehenolsäure, $C_{22}H_{40}O_3ClAs$.
— -äthylphenylcarbinol, $C_9H_{11}OCl$.
— -behenolarsinsäure, $C_{22}H_{42}O_5ClAs$.
— -methylnaphthylphthalimid, $C_{19}H_{12}O_2NCl$.
Chlorophyll, in Braunalgen, Willstätter-Page **404**, 237ff.: Mengenverh. v. — a u. — b 244, Gewinnung 246, quant. Best. 248.
Chlor-oxyindazol, $C_7H_5ON_2Cl$.
— -phenol, C_6H_5OCl.
— -phenylallylalkohol-anhydrid, $C_{18}H_{16}OCl_2$.
— - — -äthyläther, $C_{11}H_{13}OCl$.
— - — -methyläther, $C_{10}H_{11}OCl$.
— -thiophen, C_4H_3ClS.
— -zimtalkohol-methyläther, $C_{10}H_{11}OCl$.

Digitized by Google

Cineol, $C_{10}H_{18}O$.
Cinnamalchlorid, $C_9H_8Cl_2$.
Cinnamoylstyrylharnstoff, $C_{18}H_{16}O_2N_2$.
Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.
Cumarane, aus o-Allylphenolen, Claisen-Eisleb **401**, 26.
Cumarinabkömmlinge (s. Oxymethylcumarine), Vergleich mit Naphthalin, Fries-Lindemann **404**, 53ff.
Cyanidin, $C_{16}H_{12}O_7$.
Cyanin, $C_{28}H_{32}O_{17}$.
Cyclohexanon, $C_6H_{10}O$.

D.

Diacetyldimethylpseudoharnsäure, $C_{11}H_{14}O_6N_4$.
p-Dialkylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuren, Liebermann, **404**, 275, 299.
p- — -terephthalsäuren, Liebermann **404**, 277, 308ff., Konstit. d. Säuren u. d. Ester 282.
Diallyl-guajacol, $C_{13}H_{16}O_2$.
— -kresol, $C_{13}H_{16}O$.
— -oxyazobenzol, $C_{18}H_{18}ON_2$.
— -phenol, $C_{12}H_{14}O$.
— -salicyl-aldehyd, $C_{13}H_{14}O_2$.
— - — -säure, $C_{13}H_{14}O_3$.
Dialursäuren, Salzbildung, Biltz **404**, 191.
Diamino-dihydroterephthalsäure, $C_8H_{10}O_4N_2$.
— -methylnaphthalin, $C_{11}H_{12}N_2$.
Di-[amino-methylphenylamino]-dihydroterephthalsäure, $C_{22}H_{24}O_4N_4$.
Di-[— - —]-terephthalsäure, $C_{22}H_{22}O_4N_4$.
Di-[— -phenylamino]-dihydroterephthalsäure, $C_{20}H_{20}O_4N_4$.
Di-[— - —]-terephthalsäure, $C_{20}H_{18}O_4N_4$.
Dianilido-dihydroterephthalsäure, $C_{20}H_{18}O_4N_2$.
— -terephthalsäure, $C_{20}H_{16}O_4N_2$.
— -tetraphenylxylylenglykol, $C_{44}H_{36}O_2N_2$.
Dianisalaceton, $C_{19}H_{18}O_3$.
Dianisido-dihydroterephthalsäure, $C_{22}H_{22}O_6N_2$.
— -terephthalsäure, $C_{22}H_{20}O_6N_2$.
p-Diarylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäuren, Liebermann **404**, 275, 295, isom. Formen 276.
p- — -terephthalsäuren, Liebermann **404**, 277, 308ff., isomere Ester 278.
Diäthoxydinaphthostilben, $C_{26}H_{24}O_2$.
Di-[äthylamino]-dihydroterephthalsäure, $C_{12}H_{18}O_4N_2$.
Di-[—]-terephthalsäure, $C_{12}H_{16}O_4N_2$.
Diäthyl-äthyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{15}H_{25}ON$.
— -diacenaphthoylmethan, $C_{31}H_{28}O_2$.
— -keten, $C_6H_{10}O$.
— - — -Chinolin, $C_{21}H_{27}O_2N$.
Diazoverbindungen, Einw. v. NO_2 a. aliph. —, Wieland-Reisenegger **401**, 244ff.
Dibenzal-aceton, $C_{17}H_{14}O$.
— -dimethylcrotonlacton, $C_{20}H_{16}O_2$.
Dibenzoylbenzenyluramil, $C_{25}H_{15}O_5N_3$.
Dibenzylselenoäthan, $C_{16}H_{18}Se_2$.
Dibrom-anilidomethylen-cumaran, $C_{15}H_{11}ONBr_2$.
— - — -methylcumaran, $C_{16}H_{13}ONBr_2$.
— -äthoxy-dibrommethylen-methylcumaran, $C_{12}H_{10}O_2Br_4$.
— - — -methylenmethylcumaran, $C_{12}H_{12}O_2Br_2$.
— -brommethylen-cumaran, $C_9H_5OBr_3$.
— - — -methylcumaran, $C_{10}H_7OBr_3$.
— -cumaroncarbonsäure, $C_9H_4O_3Br_2$.
— -dibrom-methylenanilido-methylcumaran, $C_{16}H_{11}ONBr_4$.
— - — -oxymethylphenyl-äthoxy-propen, $C_{12}H_{12}O_2Br_4$.
— - — - — -oxypropen, $C_{10}H_8O_2Br_4$.
— - — - — -propen, $C_{10}H_8OBr_4$.

Digitized by Google

Dibrom-lävulinsäure, $C_5H_6O_3Br_2$.
— -mercuriacetophenon, $C_8H_6OBr_2Hg_2$.
— -methoxy-dibrommethylen-methylcumaran, $C_{11}H_8O_2Br_4$.
— - — -methylen-cumaran, $C_{10}H_8O_2Br_2$.
— - — - — -methylcumaran, $C_{11}H_{10}O_2Br_2$.
— - — -methylphenylacrylsäure, $C_{11}H_{10}O_3Br_2$.
— -methylcumaroncarbonsäure, $C_{10}H_6O_3Br_2$.
— -methylen-cumaran, $C_9H_6OBr_2$.
— - — -dibrom-cumaran, $C_9H_4OBr_4$.
— - — - — -methylcumaran, $C_{10}H_6OBr_4$.
— - — -ketocumaran, $C_9H_4O_2Br_2$.
— - — -methyl-cumaran, $C_{10}H_8OBr_2$.
— - — - — -ketocumaran, $C_{10}H_6O_2Br_2$.
— -methylmethylen-diäthoxy-cumaran, $C_{14}H_{16}O_3Br_2$.
— - — -dimethoxycumaran, $C_{12}H_{12}O_3Br_2$.
— - — -ketocumaran, $C_{10}H_6O_2Br_2$.
— -oxy-dibrom-methylenmethyl-cumaran, $C_{10}H_6O_2Br_4$.
— - — - — -phenyl-methoxy-propen, $C_{10}H_8O_2Br_4$.
— - — - — - — -oxypropen, $C_9H_6O_2Br_4$.
— - — - — - — -propen, $C_9H_6OBr_4$.
— - — -methylen-cumaran, $C_9H_6O_2Br_2$.
— - — - — -methylcumaran, $C_{10}H_8O_2Br_2$.

Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$.

Dichlor-anilin, $C_6H_5NCl_2$.
— -benzoesäure, $C_7H_4O_2Cl_2$.
— -benzol, $C_6H_4Cl_2$.
— -dimethylbarbitursäure, $C_6H_6O_3N_2Cl_2$.
— -hydurilsäure, $C_8H_4O_6N_4Cl_2$.
— -oxy-indazol, $C_7H_4ON_2Cl_2$.
— - — -methylcumarilsäure, $C_{10}H_6O_4Cl_2$.
— -phenylhydrazin, $C_6H_6N_2Cl_2$.

Dicinen, $C_{20}H_{32}$.

Dicumarinodinitrobenzol, $C_{24}H_{12}O_8N_2$.

Dieucarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$.

Dihydro-carvon, $C_{10}H_{16}O$.
— -eucarvon, $C_{10}H_{16}O$.

Diiminosuccinylobernsteinsäure, $C_8H_{10}O_4N_2$.

Dimethoxy-propenylbenzol, $C_{11}H_{14}O_2$.
— -propylbenzol, $C_{11}H_{16}O_2$.

Dimethyl-acetyluramil, $C_8H_{11}O_4N_3$.
— -adipinsäure, $C_8H_{14}O_4$.

Di-[methylamino]-dihydroterephthalsäure, $C_{10}H_{14}O_4N_2$.

Dimethylaminoselenopyrin, $C_{13}H_{17}N_3Se$.

Di-[methylamino]-terephthalsäure, $C_{10}H_{12}O_4N_2$.

Dimethyl-amino-tetraphenylbutadien, $C_{30}H_{27}N$.
— -butadien, C_6H_{10}.
— -chlorcyclohexenon, $C_8H_{11}OCl$.
— -crotonlacton, $C_6H_8O_2$.
— -cyclo-hexanol, $C_8H_{16}O$.
— - — hexanon, $C_8H_{14}O$.
— -decadien, $C_{12}H_{22}$.
— - — -benzol, $C_{18}H_{26}$.
— -decenol, $C_{12}H_{24}O$.
— - — -benzol, $C_{18}H_{28}O$.
— -dichlormethylcyclohexanol, $C_9H_{16}OCl_2$.
— -dinaphthol, $C_{22}H_{18}O_2$.
— -dinaphthon, $C_{22}H_{16}O_2$.
— -harnsäureglykol, $C_7H_{10}O_5N_4$.
— -malonsäure, $C_5H_8O_4$.
— -methylsäurebutanolid, $C_7H_{10}O_4$.
— -naphthazin, $C_{22}H_{16}N_2$.
— -nonadien, $C_{11}H_{20}$.
— - — -benzol, $C_{17}H_{24}$.
— -nonenol, $C_{11}H_{22}O$.
— - — -benzol, $C_{17}H_{26}O$.
— -octadien-benzol, $C_{16}H_{22}$.
— - — -cyclohexan, $C_{16}H_{28}$.
— -octenol-benzol, $C_{16}H_{24}O$.
— - — -cyclohexan, $C_{16}H_{30}O$.
— -pseudoharnsäure, $C_7H_{10}O_4N_4$.
— -thionursäure, $C_6H_9O_6N_3S$.
— -undecadien, $C_{13}H_{24}$.

Digitized by Google

Dimethyl-undeca-dienol, $C_{13}H_{24}O$.
— - — -trien, $C_{13}H_{22}$.
— -undecenol, $C_{13}H_{26}O$.
— -uramil, $C_6H_9O_3N_3$.
— - — -carbonsäure, $C_7H_9O_5N_3$.
Di-[naphthylamino]-dihydroterephthalsäure, $C_{28}H_{22}O_4N_2$.
Di-[—]-terephthalsäure, $C_{28}H_{20}O_4N_2$.
Dinitro-acetonylphenylessigsäure, $C_{11}H_{10}O_7N_2$.
— -acetthiophenid, $C_6H_5O_5N_3S$.
— -anilidophenylessigsäure, $C_{14}H_{11}O_6N_3$.
— -chlorphenyl-acetessigsäure, $C_{10}H_7O_7N_2Cl$.
— - — -aceton, $C_9H_7O_5N_2Cl$.
— - — -essigsäure, $C_8H_5O_6N_2Cl$.
— - — -malonsäure, $C_9H_5O_8N_2Cl$.
— -diacetonylbenzol, $C_{12}H_{12}O_6N_2$.
— -dibromthiophen, $C_4H_4N_2Br_2S$.
— -dichlor-benzoesäure, $C_7H_2O_6N_2Cl_2$.
— - — -benzol, $C_6H_2O_4N_2Cl_2$.
— -dimethyldiphenylamin, $C_{14}H_{13}O_4N_3$.
— -diphenyl-diäthyltetrazen, $C_{16}H_{18}O_4N_6$.
— - — -diselenid, $C_{12}H_6O_8N_4Se_2$.
— -essigsäure, $C_2H_2O_6N_2$.
— -fluoren, $C_{13}H_8O_4N_2$.
— -methoxyphenylaminophenylmalonsäure, $C_{16}H_{13}O_9N_3$.
— -methylnaphthalin, $C_{11}H_8O_4N_2$.
— -phenylaminophenylmalonsäure, $C_{15}H_{11}O_8N_3$.
— -phenylen-diacetessigsäure, $C_{14}H_{12}O_{10}N_2$.
— - — -diessigsäure, $C_{10}H_8O_8N_2$.
— - — -diglyoxylsäure, $C_{10}H_4O_{10}N_2$.
— - — -dimalonsäure, $C_{12}H_8O_{12}N_2$.
— - — -malonsäureacetessigsäure, $C_{13}H_{10}O_{11}N_2$.
— -phenylselencyanid, $C_7H_3O_4N_3Se$.
— -piperido-chlorbenzol, $C_{11}H_{12}O_4N_3Cl$.
— - — -phenylessigsäure, $C_{13}H_{15}O_6N_3$.
Di-[nitrosoanilido]-terephthalsäure, $C_{20}H_{14}O_6N_4$.
Dinitrotetraphenyltetrazen, $C_{24}H_{18}O_4N_6$.
Dinitroverbindungen, aliphat., a. Diazoverbb. m. NO_2, Wieland-Reisenegger **401**, 244.
Dioxyindazol, $C_7H_6O_2N_2$.
Diphenyl-dimethylaminophenylbenzoylbuttersäure, $C_{31}H_{29}O_3N$.
— -harnstoff, $C_{13}H_{12}ON_2$.
— -keton, $C_{14}H_{10}O$.
— -methoxyphenylbenzoylbuttersäure, $C_{30}H_{26}O_4$.
Disulfidphenylpropionsäure, $C_{18}H_{18}O_4S_2$.
Ditoluido-dihydroterephthalsäure, $C_{22}H_{22}O_4N_2$.
— -terephthalsäure, $C_{22}H_{20}O_4N_2$.
Drehungsvermögen, Einfl. d. Konstit. a. d. — opt. akt. Subst., Rupe **402**, 149ff.
Durol, $C_{10}H_{14}$.

E.

Epichlorhydrin, C_3H_5OCl.
Erythronsäure, $C_4H_8O_5$.
Erythrose, $C_4H_8O_4$.
Eserolin, $C_{13}H_{18}ON_2$.
Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$.
Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.

F.

Farbe, organischer Molekülverbb., Pfeiffer **404**, 15.
Formose, Zusammensetzung, Nef **403**, 213.
Fucoxanthin, $C_{40}H_{54}O_6$.
Furfurol, $C_5H_4O_2$.
Furfurylidenmalonsäure, $C_8H_6O_5$.
Furoxandicarbonsäure, $C_4H_2O_6N_2$.

G.

Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Glucogluconsäuren, Nef **403**, 322ff.
Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Glycerin-acetochlorhydrin, $C_5H_9O_3Cl$.
— -diacetochlorhydrin, $C_7H_{11}O_4Cl$.
— -säure, $C_3H_6O_4$.

Digitized by Google

Guajacol, $C_7H_8O_2$.
Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

H.

Hexabromisopropylphenolpseudobromid, $C_9H_6OBr_6$.
Hexenol, $C_6H_{12}O$.
Hexosen, Spaltg. in alkalischer Lösung, Nef **403**, 205ff., beschränktes Gleichgew., Enolisierung 206, Umw. in Zuckerharze u. Polysaccharide 223ff., Salzbildg. 224, Polymerisation: α-Bis-Osen 228, Konstit. d. — 230, o-Osone 234, Einw. v. Schwermetallsalzen 236.
Hexylen-aldehyd, $C_6H_{10}O$.
— -säure, $C_6H_{10}O_2$.
Hydrazine, ditertiäre, Wieland-Müller **401**, 233ff.
Hydroaromatische Alkohole u. Ketone m. gem.-Dimethylgruppe, v. Auwers-Lange **401**, 303ff.
Hydrozimt-aldehyd, $C_9H_{10}O$.
— -alkohol-methyläther, $C_{10}H_{14}O$.
Hydurilsäuren, Salzbldg., Biltz **404**, 188.

I.

Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Indandione, Synthese höherer —, Freund-Fleischer **402**, 51ff.
Indazol-abkömmlinge (s. Oxyindazol), Vergleich m. Naphthalin, Fries-Roth **404**, 81ff.
— -chinon, $C_7H_4O_2N_2$.
Indol, C_8H_7N.
Isoeugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.
Isokaffursäure, $C_6H_9O_4N_3$.
Isopren, C_5H_8.
Isopropylphenol, $C_9H_{12}O$.

J.

Jodanilidooxyterephthalsäure, $C_{14}H_{10}O_5NJ$.
Jodthiophen, C_4H_3JS.

K.

Ketene, aus β-Lactonen, Ott **401**, 159ff.; Staudinger, VI. Abh., **401**, 263ff.,Ders., VII. Abh., **401**, 292ff.
Ketone, Anlag. α, β-unges. — an Diphenylketen, Staudinger-Endle **401**, 263ff.; Einw. v. Acetanhydrid, Knoevenagel **402**, 128.
Ketosen, beschränkte Enolisierbarkeit, Nef **403**, 207, Trennung v. Aldosen 209.
Kohlenwasserstoffe, Chinhydrone aromat. —, Pfeiffer **404**, 4.
Kornblume, Farbstoff d. — (s. Cyanin), Willstätter-Everest **401**, 189ff.
Kresol, C_7H_8O.
Kresotinsäure, $C_8H_8O_3$.

L.

α-Lactone, bimol. — v. α-Oxysäuren, Nef **403**, 317ff.
β- —, Ketonspaltung (Umwdlg. in Ketene), Ott **401**, 159ff.
δ- — aus Diphenylketen, Staudinger-Endle **401**, 263ff.
Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Lyxonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

M.

Malonsäuren, Kond. m. Aceton, Ott **401**, 162, Einw. v. Acetanhydr. + H_2SO_4 (Anhydride u. gemischte Anhydr.) 163, 175.
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Methoxy-allylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— -apocamphanhydroxinsäure, $C_{11}H_{19}O_3N$.
— -benzoyluramil, $C_{12}H_{11}O_5N_3$.
— -chlorpropylbenzol, $C_{10}H_{13}OCl$.
— -dimethyl-acetyluramil, $C_9H_{13}O_5N_3$.
— - — -benzoyluramil, $C_{14}H_{15}O_5N_3$.
— - — -uramilcarbonsäure, $C_8H_{11}O_6N_3$.

Digitized by Google

Methoxy-isophthalsäure, $C_9H_8O_5$.
— -methyl-benzoyluramil, $C_{13}H_{13}O_5N_3$.
— - — -hydantoylmethylharnstoff, $C_8H_{12}O_5N_4$.
— - — -uramilcarbonsäure, $C_7H_9O_6N_3$.
— -propiophenon, $C_{10}H_{12}O_2$.
— -tetraphenylbutadien, $C_{29}H_{24}O$.
— -uramilcarbonsäure, $C_6H_7O_6N_3$.
— -zimtalkohol-methyläther, $C_{11}H_{14}O_2$.

Methyl-acetyl-capronsäure, $C_9H_{16}O_3$.
— - — -diphenylpentenol, $C_{20}H_{20}O_2$.
— -adipinsäure, $C_7H_{12}O_4$.
— -amino-methyl-hydantoyl-dimethylharnstoff, $C_9H_{15}O_4N_5$.
— - — - — -ureido-äthoxymalonylaminocarbonsäure, $C_9H_{16}O_6N_4$.
— - — - — - — -methoxymalonyl-aminocarbonsäure, $C_8H_{14}O_6N_4$.
— - — -oxycumarin, $C_{10}H_9O_3N$.
— - — -ureido-äthoxymalonyl-aminocarbonsäure, $C_8H_{14}O_6N_4$.
— - — - — -methoxymalonyl-aminocarbonsäure, $C_7H_{12}O_6N_4$.
— -angelicalacton, $C_6H_8O_2$.
— -äsculetin, $C_{10}H_8O_4$.
— -benzenyluramil, $C_{12}H_9O_3N_3$.
— -benzoylbenzenyluramil, $C_{19}H_{13}O_4N_3$.
— -brom-dinitrooxycumarin, $C_{10}H_5O_7N_2Br$.
— - — -keten, C_3H_3OBr.
— - — -methylsäurebutanolid, $C_6H_7O_4Br$.
— - — -oxycumarin, $C_{10}H_7O_3Br$.
— -chlor-nitrooxycumarin, $C_{10}H_6O_5NCl$.
— - — -oxycumarin, $C_{10}H_7O_3Cl$.
— -crotonlactonessigsäure, $C_7H_8O_4$.
— -cumarinchinon, $C_{10}H_6O_4$.
— -daphnetin, $C_{10}H_8O_4$.
— -dichlor-methylcyclohexanon, $C_8H_{12}OCl_2$.
— - — -oxycumarin, $C_{10}H_6O_3Cl_2$.
— -dinitrophenylnaphthylamin, $C_{17}H_{13}O_4N_3$.
— -dioxycumarin, $C_{10}H_8O_4$.
— -glucosid, $C_7H_{14}O_6$.

Methyl-hexachlorketotetrahydrocumarin, $C_{10}H_4O_3Cl_6$.
— -hydantoylmethylamid, $C_6H_9O_3N_3$.
— -hydromuconsäure, $C_7H_{10}O_4$.
— -lävulinsäure, $C_6H_{10}O_3$.
— -methylsäurebutanolid, $C_6H_8O_4$.
— -naphthalin, $C_{11}H_{10}$.
— -naphthol, $C_{11}H_{10}O$.
— -naphthylphthalimid, $C_{19}H_{13}O_2N$.
— -nitrooxychlorcumarsäure, $C_{10}H_8O_6NCl$.
— -oxyisopropylmalonlactonsäure $C_7H_{10}O_4$.
— -pentachlorketodihydrocumarin, $C_{10}H_3O_3Cl_5$.
— -phenanthrencarbonsäure, $C_{16}H_{12}O_2$.
— -phenyl-amino-phenylacrylsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— - — -nitro-phenylacrylsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — -oxyphenylacrylsäure, $C_{16}H_{14}O_3$.
— -pyridoncarbonsäure, $C_7H_7O_3N$.
— -tetrachloroxycumarin, $C_{10}H_4O_3Cl_4$.
— -thionursäure, $C_5H_7O_6N_3S$.
— -thiophenin, C_5H_7NS.
— -trichlor-cumarinchinon, $C_{10}H_3O_4Cl_3$.
— - — -dioxycumarin, $C_{10}H_5O_4Cl_3$.
— - — -oxycumarin, $C_{10}H_5O_3Cl_3$.
— -trinitrophenylnaphthylamin, $C_{17}H_{12}O_6N_4$.
— -umbelliferon, $C_{10}H_8O_3$.
— -uramil, $C_5H_7O_3N_3$.
— - — -carbonsäure, $C_6H_7O_5N_3$.
Monobrompseudoselenopyrin, $C_{11}H_{11}N_2BrSe$.

N.

Naphthalin-diäthylacetylcarbonsäure, $C_{17}H_{18}O_3$.
— -dicarbonsäure, $C_{12}H_8O_4$.

Digitized by Google

Naphthalin-ketophenylpentyldiazin, $C_{23}H_{22}ON_2$.
— -tetracarbonsäure, $C_{14}H_8O_8$.
Naphthdiäthylindandion, $C_{17}H_{16}O_2$.
Naphthol, $C_{10}H_8O$.
Naphthoyldiäthylessigsäure, $C_{17}H_{18}O_3$.
Naphthylaminooxyterephthalsäure, $C_{18}H_{13}O_5N$.
Nitro-acenaphthdiäthylindandion, $C_{19}H_{17}O_4N$.
— -acetthiophenid, $C_6H_6O_3N_2S$.
— -benzolazomethylnaphthol, $C_{17}H_{13}O_3N_3$.
— -benzylselencyanid, $C_8H_6O_2N_2Se$.
— -bromoxyindazol, $C_7H_4O_3N_3Br$.
— -camphen, $C_{10}H_{15}O_2N$.
— -chlor-ketodihydroindazol, $C_7H_4O_3N_3Cl$.
— - — -oxyindazol, $C_7H_4O_3N_3Cl$.
— -kresol, $C_7H_7O_3N$.
— -methyl-naphthalin, $C_{11}H_9O_2N$.
— - — -phenyl-essigsäure, $C_9H_9O_4N$.
— - — - — -phenylacrylsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— -phenol, $C_6H_5O_3N$.
— -phenyl-acetaldehyd, $C_8H_7O_3N$.
— - — -essigsäure, $C_8H_7O_4N$.
— - — -methyl-phenylacrylsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — -thienylketon, $C_{11}H_7O_3NS$.
— -pseudoselenopyrin, $C_{11}H_{11}ON_3Se$.
— -styrylcarbaminsäure, $C_9H_8O_4N_2$.
— -thiophen, $C_4H_3O_2NS$.
— -zimtsäure, $C_9H_7O_4N$.
Norpinsäure, $C_8H_{12}O_4$.

O.

Olibanol, $C_{10}H_{16}O$.
Olibanumöl, Bestandteile, Fromm-Autin **401**, 253ff.
o-Osone, Nef **403**, 234ff.
Oxy-allyl-benzaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$.
— - — -benzoesäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
— -apocamphan-carbonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
— - — -hydroxamsäure, $C_{10}H_{17}O_3N$.
— -azo-benzol, $C_{12}H_{10}ON_2$.
— - — -methylnaphthalin, $C_{21}H_{16}ON_2$.
— -benzaldehyd, $C_7H_6O_2$.
— -benzoesäure, $C_7H_6O_3$.
— -camphenilansäurenitril, $C_{10}H_{15}ON$.
— -diallyl-benzaldehyd, $C_{13}H_{14}O_2$.
— - — -benzoesäure, $C_{13}H_{14}O_3$.
— -dianilidoterephthalsäure, $C_{20}H_{16}O_5N_2$.
— -indazol, $C_7H_6ON_2$.
— -isopropenylbenzol, $C_9H_{10}O$.
— -isopropylmalonlactonsäure, $C_6H_8O_4$.
— -methoxy-allylbenzaldehyd, $C_{11}H_{12}O_3$.
— - — -benzaldehyd, $C_8H_8O_3$.
— -methyl-adipinsäurelacton, $C_7H_{10}O_4$.
— - — -allylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_3$.
— - — -benzoesäure, $C_8H_8O_3$.
— - — -cumarin, $C_{10}H_8O_3$.
— -methylendibrommethyl-cumaran, $C_{10}H_8O_2Br_2$.
— -methyl-hydantoylmethylamid, $C_6H_9O_4N_3$.
— - — -phenylchinolin, $C_{16}H_{13}ON$.
— -naphthacridoncarbonsäure, $C_{18}H_{11}O_4N$.
— -phenylpropen, $C_9H_{10}O$.
— -propenylbenzoesäure, $C_{10}H_{10}O_3$.
α- — -säuren der Zuckergruppe, Acylverbb. u. bimol. *α*-Lactone, Nef **403**, 317ff.

P.

Pentabrom-isopropenyl-kresol, $C_{10}H_7OBr_5$.
— - — phenol, $C_9H_5OBr_5$.
— -isopropylphenolpseudobromid, $C_9H_7OBr_5$.
Pentenol, $C_5H_{10}O$.
Pentosen, beschränktes Gleichgewicht in alkal. Lösung, Enoli-

Digitized by Google

sierung, Nef **403**, 214, Umw. in Zuckerharze u. Polysaccharide 223ff., Salzbldg. 224, Polymerisation: α-Bis-Osen 228, Konstit. d. — 230, o-Osone 234, Einw. v. Schwermetallsalzen 236.

Pflanzen, Bestandteile grüner —, Curtius-Franzen **404**, 93ff.

Phenanthren, Derivate, Synth. nach Pschorr, Mayer-Balle **403**, 167ff.

Phenol, Umlag. d. Allyläther v. —en in d. isom. Allylphenole, Claisen-Eisleb **401**, 21ff., 31, Darst. ders. 29.
— -aldehyde, Umlag. d. Allyläther Claisen-Eisleb **401**, 24, 91.
— -äther, Chinhydrone, Pfeiffer **404**, 2.
— -carbonsäuren (u. Ester), Umlagerung d. Allyläther, Claisen-Eisleb **401**, 24, 62.

Phenyl-acetaldehyd, C_8H_8O.
— -acetonylnitropseudoazimidobenzol, $C_{15}H_{12}O_3N_4$.
— -acetylen, C_8H_6.
— -acetylpyrazolon, $C_{11}H_{10}O_2N_2$.
— -amino-methyl-phenylacrylsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— - — -phenylacrylsäure, $C_{15}H_{13}O_2N$.
— - — -zimtsäure, $C_{15}H_{13}O_2N$.
— -äthoxychlorpropen, $C_{11}H_{13}OCl$.
— -äthyl-carbinol-methyläther, $C_{10}H_{14}O$.
— - — -keton, $C_9H_{10}O$.
— -benzoselenazol, $C_{13}H_9NSe$.
— -diäthylanilidopropionsäure, $C_{19}H_{23}O_2N$.
— -dichlorpropen, $C_9H_8Cl_2$.
— -dimethyldimethylaminoselenopyrazolon, $C_{13}H_{17}N_3Se$.
— -dinitromethan, $C_7H_6O_4N_2$.
— -mercaptopropionsäure, $C_9H_{10}O_2S$.
— -methoxychlorpropen, $C_{10}H_{11}OCl$.
— -methyl-äthylselenopyrazol, $C_{12}H_{14}N_2Se$.
— - — -benzoyl-diselenopyrazolon, $C_{34}H_{26}O_2N_4Se_2$.

Phenyl-methyl-benzoyl-pyrazolselenosäure, $C_{17}H_{14}O_4N_2Se$.
— - — - — -selenglykolsäurepyrazolon, $C_{19}H_{16}O_3N_2Se$.
— - — - — -selenopyrazolon, $C_{17}H_{14}ON_2Se$.
— - — -dioxymethylselenopyrazol $C_{11}H_{12}O_2N_2Se$.
— - — -methylselenopyrazol, $C_{11}H_{12}N_2Se$.
— -nitro-methyl-phenylacrylsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — - — -zimtsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— - — -pseudoazimidobenzolessigsäure, $C_{14}H_{10}O_4N_4$.
— -thienylketen, $C_{11}H_8OS$.
— -thiophen, $C_{10}H_8S$.
— vinylketon, C_9H_8O.
— -xanthogenatpropionsäure, $C_{12}H_{14}O_3S_2$.
Physostigmin, $C_{15}H_{21}O_2N_3$.
Physostigmol, $C_{11}H_{11}ON$.
Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$.
Piperonal, $C_8H_6O_3$.
Polysaccharide aus Pentosen u. aus Hexosen, Nef **403**, 223, 371.
Propenylkresol, $C_{10}H_{12}O$.
Propyl-allyl-äthyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{17}H_{27}ON$.
— - — -propyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{18}H_{29}ON$.
— -äthyltetrahydroisochinolin, $C_{14}H_{21}N$.
— -benzylpropyltetrahydroisochinoliniumbase, $C_{22}H_{31}ON$.
— -propyltetrahydroisochinolin, $C_{15}H_{23}N$.
Protocatechualdehyd, $C_7H_6O_3$.
Pseudo-harnsäuren, Salzbildung, Biltz **404**, 198.
— -selenopyrin, $C_{11}H_{12}N_2Se$.
Purpursäuren, Salzbildung, Biltz **404**, 197.
Pyren, $C_{16}H_{10}$.
Pyridinothiophen, C_7H_5NS.

Q.

Quecksilberchlorid, -Verbb. v. Thiophenen, Steinkopf-Bauermeister **403**, 50ff., —

Digitized by Google

als Katalysat. zur Bldg. v. Thienylketonen 58, 69ff.

Quecksilber-dithienyl, $C_8H_6S_2Hg$.

R.

Ringoxyde, Einw. v. Acetanhydrid, Knoevenagel **402**, 133.

S.

Salicyl-aldehyd, $C_7H_6O_2$.

— -säure, $C_7H_6O_3$.

Saligenin, $C_7H_8O_2$.

Säureamide, Einw. v. NaOCl auf unges. —, Weerman **401**, 1ff.

Selen, Einführg. in org. Verbb., Fromm-Martin **401**, 177ff.

Seleno-pyramidon, $C_{13}H_{17}N_3Se$.

— -pyrazolone, Michaelis-Langenkamp **404**, 21ff.

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$.

Stereoisomerie, bei inakt. Ammonsalzen m. asymm. Stickstoff u. asymm. Kohlenstoff, Wedekind-Bandau **401**, 326ff.; — bei Ammonsalzen mit asymm. Stickstoff u. zwei asymm. C-Atomen, Wedekind-Bandau **404**, 322ff.

Stickstoff, asymm., s. Stereoisomerie.

— -dioxyd, Einw. a. aliph. Diazoverbb. u. a. Tetrazene, Wieland-Reisenegger **401**, 244ff.

Styrylcarbaminsäure, $C_9H_9O_2N$.

Succinylobernsteinsäure, $C_8H_8O_6$.

T.

Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Terpene u. ätherische Öle, CXVI, Wallach **403**, 73ff.

Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$.

Terpineol, $C_{10}H_{18}O$.

Tetra-anisylhydrazin, $C_{28}H_{28}O_4N_2$.

— -äthyl-aceton, $C_{11}H_{22}O$.

— . — -diketocyclobutan, $C_{12}H_{20}O_2$.

— -brom-brommethylenmethylcumaran, $C_{10}H_5OBr_5$.

Tetra-brom-dibrommethylen-methylcumaran, $C_{10}H_4OBr_6$.

— . — -isopropenyl-kresol, $C_{10}H_8OBr_4$.

— . — . — -phenol, $C_9H_6OBr_4$.

— . — -methylen-cumaran, $C_9H_4OBr_4$.

— . — . — -methylcumaran, $C_{10}H_6OBr_4$.

— . — -oxydibrom-methylphenylpropen, $C_{10}H_6OBr_6$.

— . — . — -phenylpropan, $C_9H_6OBr_6$.

— -hydro-carvon, $C_{10}H_{18}O$.

— . — -dicarvelon, $C_{20}H_{34}O_2$.

— . — -dieucarvelon, $C_{20}H_{34}O_2$.

— . — -eucarveol, $C_{10}H_{20}O$.

— . — -eucarvon, $C_{10}H_{18}O$.

— -methyl-alloxantin, $C_{12}H_{14}O_8N_4$.

— . — -hydurilsäure, $C_{12}H_{14}O_6N_4$.

Tetrazene, Einw. v. NO_2, Wieland-Reisenegger **401**, 244ff.

Tetrosen, beschränktes Gleichgew. in alkal. Lösung, Enolisierung, Nef **403**, 215, o-Osone 235.

Theophyllin, $C_7H_8O_2N_4$.

Thionursäuren, Salzbldg., Biltz **404**, 195.

Thiophen (C_4H_4S), Darst. v. — u. Homologen, Steinkopf **403**, 1ff., 11ff.; Quecksilberchlorid-verbb. v. —en 50ff., Unterscheidung der 2,5- u. 3,4-Dialkyl- — 54.

Thiophenin, C_4H_5NS.

Thiosäuren, org., Biilmann-Madsen **402**, 331ff.

Thiotolen, C_5H_6S.

Thioxen, C_6H_8S.

Threonsäure, $C_4H_8O_5$.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$.

Tolylthienylketon, $C_{12}H_{10}OS$.

Triallylphenol, $C_{15}H_{18}O$.

Tribenzylselenoniumbase, $C_{21}H_{22}OSe$.

Tribrom-äthoxymethylen-cumaran, $C_{11}H_9O_2Br_3$.

— . — -methylcumaran, $C_{12}H_{11}O_2Br_3$.

Digitized by Google

Tribrom-dibrom-methylen-cumaran, $C_9H_3OBr_5$.
— - — - — -methylcumaran, $C_{10}H_5OBr_5$.
— - — -oxymethylphenylpropen, $C_{10}H_7OBr_5$.
— -mercuri-acetaldehyd, $C_2HOBr_3Hg_3$.
— - — -acetophenon, $C_8H_5OCl_3Hg_3$.
— -methoxymethylencumaran, $C_{10}H_7O_2Br_3$.
— -methylen-cumaran, $C_9H_5OBr_3$.
— - — -methylcumaran, $C_{10}H_7OBr_3$.
— -oxydibromphenyl-propan, $C_9H_7OBr_5$.
— - — -propen, $C_9H_5OBr_5$.
Trichlor-mercuriacetaldehyd, $C_2HOCl_3Hg_3$.
— -methyldaphnetin, $C_{10}H_5O_4Cl_3$.
Trimethylcyclohexanol, $C_9H_{18}O$.
Trinitromethylnaphthalin, $C_{11}H_7O_6N_3$.
Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.
Triphenyl-benzoylbuttersäure, $C_{29}H_{24}O_3$.
— -methyl, $C_{19}H_{15}$.

U.

Uramil ($C_4H_5O_3N_3$), Salzbildung der —e, Biltz **404**, 192.
— -carbonsäure ($C_5H_5O_5N_3$), Salzbildung, v. —en, Biltz **404**, 186, 200.

V.

Valeraldehyd, $C_5H_{10}O$.
Vanillin, $C_8H_8O_3$.
Verdrängungsreaktion, bei den Allyläthern v. Phenol-carbonsäuren u. -aldehyden, Claisen-Eisleb **401**, 65, 92, 111.

W.

Weihrauchöl, Bestandteile, Fromm-Autin **401**, 253ff.

X.

Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$.
Xylan, $(C_5H_8O_4)_x$.
Xylidin, $C_8H_{11}N$.
Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.
Xylose, $C_5H_{10}O_5$.
Xylyltriphenylmethan, $C_{27}H_{24}$.

Z.

Zimt-aldehyd, C_9H_8O.
— -säure, $C_9H_8O_2$.
Zucker, Dissoziationsvorgänge, Nef **403**, 204ff., 240, Spaltg. durch Alkali + Oxyd.-Mittel 205, 242, Gleichgewichte 206, 338ff., Bldg. der Zuckerharze u. Polysaccharide 223, Salzbldg. 224, 253, Polymerisation: α-Bis-Osen 228, Konstit. der — -Arten 230, o-Osone 234, Einw. v. Schwermetallsalzen 236.
— -harze, Nef **403**, 223ff.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, Diacetat, Knoevenagel **402**, 127; Vork. in grünen Blättern, Curtius-Franzen **404**, 104.

CH_2O_2 Ameisensäure, Vork. in Blättern, Curtius-Franzen **404**, 97.

Digitized by Google

C_2-Gruppe.

C_2H_2 Acetylen, Überf. in Thiophen, Steinkopf-Kirchhoff **403**, 1ff.; Einw. v. $HgCl_2$, Biltz-Reinkober **404**, 219ff., v. $HgBr_2$ 234.

2 II

C_2H_4O Acetaldehyd, Diacetat, Knoevenagel **402**, 127; Vork. in Blättern, Curtius-Franzen **404**, 111.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, Vork. in Blättern, Curtius-Franzen **404**, 98, Trennung v. Propionsäure u. Buttersäure 107, 108.

C_2H_7N Äthylamin, Chloraurat, Straus **401**, 375.
Dimethylamin, Chloraurat, Straus **401**, 375.

2 III

$C_2H_2O_6N_2$ Dinitroessigsäure, NH_4-Salz d. Esters, Wieland-Reisenegger **401**, 245.

2 IV

$C_2HOCl_3Hg_3$ Trichlormercuriacetaldehyd, Konstit., Umwandlgn., Biltz-Reinkober **404**, 219ff.

$C_2HOBr_3Hg_3$ Tribrommercuriacetaldehyd, Biltz-Reinkober **404**, 234.

C_3-Gruppe.

C_3H_5Br Allylbromid, Darst., Claisen-Eisleb **401**, 27.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, Trennung v. Essigsäure, Curtius-Franzen **404**, 107.

$C_3H_6O_4$ l-Glycerinsäure, aus Hexosen durch Oxyd. in alkal. Lösg., Nef **403**, 205, 220, 244ff., 282ff. usw.

3 III

C_3H_3OBr Methylbromketen, Ott **401**, 173.

$C_3H_3O_4Br$ Brommalonsäure, Darst., Biilmann-Madsen **402**, 341, Einw. v. K-Xanthogenat 334.

C_3H_5OCl Epichlorhydrin, Einw. v. Acetanhydrid, Knoevenagel **402**, 134, Einw. v. Essigsäure 136.

C_4-Gruppe.

C_4H_4S Thiophen, Darst. aus Acetylen, Steinkopf-Kirchhoff **403**, 1ff., Nitrierung 17, 27; -HgCl-Verbb. u. Umwandlgn. ders. 55, 59ff., -HgJ-Verb. 62.

C_4H_8O Butenol, aus Blättern, Curtius-Franzen **404**, 127.
n-Butyraldehyd, Vork. in Blättern, Curtius-Franzen **404**, 117.

$C_4H_8O_2$ n-Buttersäure, Trennung v. Essigsäure, Curtius-Franzen **404**, 108.

$C_4H_8O_4$ d- u. l-Erythrose, Enolisierung, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg., Nef **403**, 215.

Digitized by Google

$C_4H_8O_5$ l-Erythronsäure, aus l-Arabinose, Nef **403**, 217.
d- —, aus d-Glucose, Nef **403**, 217, aus d-Galaktose 220, 254ff.
d-Threonsäure, aus l-Arabinose, Nef **403**, 217.
l- —, aus d-Glucose, Nef **403**, 217, aus d-Galaktose 220, 254, 295, Eig., Strychninsalz **265**, Chininsalz 266, Phenylhydrazid 295.

$C_4H_{10}O$ Diäthyläther, Einw. v. Acetanhydrid, Knoevenagel **402**, 133.

4 III

$C_4H_2O_6N_2$ Furoxandicarbonsäure, Ester, Diamid, Wieland-Reisenegger **401**, 246.

C_4H_3ClS 2-Chlortiophen, -HgCl-Verb., Steinkopf-Bauermeister **403**, 66.

C_4H_3BrS 2-Bromthiophen, -HgCl-Verb., Steinkopf-Bauermeister **403**, 67.

C_4H_3JS 2-Jodthiophen, -HgCl-Verb., Steinkopf-Bauermeister **403**, 68.

$C_4H_5O_3N_3$ Uramil, Benzenylverb., Biltz **404**, 181; Mono- u. Di-K-Salz 192, 193; Überf. in — -Carbonsäure 200, 202.

C_4H_5NS 2-Thiophenin, Steinkopf **403**, 17ff., 29, Konstit. 21, $SnCl_4$-Verb. 28, Verh. an der Luft 20, 30. Urethan, Acetylverb. (Acetthiophenid) 31, 33. Methyl- u. Äthyl-acetylverb. 33, 35, Bromacetyl-. Propionylverb. 37, Butyrylverb. 38, Isoveryl-, Benzoylverb. 39, o-Toluylsäureverb. 40; Bldg. v. Pyridinothiopen (Skraup-Synth.) 45.

4 IV

$C_4H_3O_2NS$ 2-Nitrothiophen, Steinkopf **403**, 17, 27, Konstit. 21, Red. 18, 28.

$C_4O_4N_2Br_2S$ Dinitrodibromthiophen, Steinkopf-Bauermeister **403**, 63.

C_5-Gruppe.

C_5H_8 Isopren, Überf. in Thiotolen, Steinkopf **403**, 13, 14.

5 II

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Diacetat, Knoevenagel **402**, 119.

$C_5H_6O_3$ Acetylacrylsäure, Pauly-Gilmour-Will **403**, 149ff., Methylester (u. Phenylhydr. dess.) 150.

C_5H_6S 2-Thiotolen, Einw. v. $HgCl_2$: -HgCl-Verb., Steinkopf-Bauermeister **403**, 63.
3- —, Synthese, Steinkopf **403**, 15, -HgCl-Verb. 15.

$C_5H_8O_4$ Dimethylmalonsäure, Anhydrid, Ott **401**, 163, 176.

$(C_5H_8O_4)_x$ Xylan, a. Kornblumen, Willstätter-Everest **401**, 221.

$C_5H_8O_7$ d-Trioxyglutarsäure, aus d-Lyxonsäure, Nef **403**, 250.

Digitized by Google

$C_5H_{10}O$ Pentenol (Pentylenalkohol), aus Blättern, Curtius-Franzen **404**, 125, 128.
Valeraldehyd, Vork. in Blättern, Curtius-Franzen **404**, 121.

$C_5H_{10}O_5$ l-Arabinose, Enolisierung, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg., Nef **403**, 214, Oxyd. m. H_2O_2 + Alkali 216, 297, Gegens. Umwandl. d. 3 Glieder d. — -Reihe, Einw. v. $Ca(OH)_2$ u. $Ba(OH)_2$ 377ff.
l-Xylose, Enolisierung, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg., Nef **403**, 214, Oxyd. m. H_2O_2 + Alkali 297, gegens. Umwandl. d. 3 Glieder d. — -Reihe, Einw. v. $Ca(OH)_2$ u. $Ba(OH)_2$ 377ff.

$C_5H_{10}O_6$ d-Arabonsäure, aus d-Glucose, Nef **403**, 205, 217.
d-Lyxonsäure, aus d-Galaktose, Nef **403**, 205, 220, 248, 296; γ-Lacton: 248, Phenylhydrazid, Brucinsalz 249, Strychnin-, Chininsalz, Oxyd. 250.
l-Xylonsäure, aus d-Galaktose, Nef **403**, 220, 258 289; γ-Lacton: Darst., Eig. 252, Cinchonin-, Brucinsalz 254, $CdBr_2$-Salz 258.

5III

$C_5H_5O_5N_3$ Uramil-7-carbonsäure; Äthylester: u. Salze dess., Biltz **404**, 202, Red., Methyläther 204; Methylester 205; 5-Alkoxyverbb. 207, 208.

$C_5H_6O_3Br_2$ β,δ-Dibromlävulinsäure, Methylester, Pauly-Gilmour-Will **403**, 150.

$C_5H_7O_3N_3$ 1-Methyluramil, Benzenylverb., Biltz **404**, 183; Di-K-Salz 193; Überf. in — -Carbonsäure 200, 211.

$C_5H_7O_3Br$ α- u. β-Bromlävulinsäure, Methylester, Pauly-Gilmour-Will **403**, 150.

C_5H_7NS 2-Methylthiophenin, Steinkopf **403**, 35, Acetylverb. 33.

$C_5H_9O_3Cl$ Glycerin-α-aceto-γ-chlorhydrin, Knoevenagel **402**, 137.

5IV

$C_5H_7O_6N_3S$ 1-Methylthionursäure, Di-Ammonsalz, Biltz **404**, 197.

C_6-Gruppe.

C_6H_{10} 2,3-Dimethylbutadien, Überf. in Thioxen, Steinkopf **403**, 13, 16.

6II

$C_6H_4O_2$ Benzochinon, Einw. v. Acetanhydrid (mit Katalysat.), Knoevenagel **402**, 128.

$C_6H_4Cl_2$ m-Dichlorbenzol, Darst., Borsche-Bahr **402**, 88ff.

$C_6H_8O_2$ β,γ-Dimethylcrotonlactone (Methylanglicalactone), Pauly-Gilmour-Will **403**, 151.

$C_6H_8O_4$ β-Oxyisopropylmalonlactonsäure (2-Methyl-3-methylsäurebutanolid-[2,4]), Darst., Spaltg., Ott **401**, 160 165, Ag-Salz, Veresterung 168, Bromierg. 172.

Digitized by Google

C_6H_8S 2,5-Thioxen, -HgCl-Verb. u. Verb. m. $HgCl_2 \cdot Hg(OH)Cl$, Steinkopf-Bauermeister **403**, 65.
3,4- —, Synthese, Steinkopf **403**, 16; Einw. v. $HgCl_2$: -HgCl-Verbb. (Mono- u. Di-) 64.

$C_6H_{10}O$ Cyclohexanon, Oxyd. durch Ozon, Rupe **402**, 179.
Diäthylketen, Staudinger-Maier **401**, 292 ff., Darst. 296, dimol. Prod. (Cyclobutanderiv.) 297, Einw. v. Benzylidenanilin 298, Chinolinverb., Einw. v. Chinon 299, v. Dibenzalaceton, Autoxyd. (Peroxyd, Monoxyd) 300.
α,β-Hexylenaldehyd, aus Blättern, Curtius-Franzen **404**, 119.

$C_6H_{10}O_2$ Hexylensäure, aus Blättern, Curtius-Franzen **404**, 100.

$C_6H_{10}O_3$ β-Methyllävulinsäure, aus o-Nitro-p-kresol, Pauly-Gilmour-Will **403**, 123, 128, 145, Phenyl- u. Nitrophenylhydrazon, Semicarbazon 146, Methylester (u. Phenyl-, Nitrophenylhydr. dess.) 147, Äthylester 149, Überg. in Methylangelicalactone 151, Abbau 154.

$C_6H_{12}O$ Hexenol, aus Blättern, Curtius-Franzen **404**, 128.

$C_6H_{12}O_6$ d-Fruktose, Enolisierung, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg., Nef **403**, 208, 362ff., Einw. v. $CaCO_3$ u. $BaCO_3$ 354, v. $Ca(OH)_2$ 366, v. Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ 369, Polymere (u. Biosen) 371, Verh. geg. $Pb(OH)_2$ u. -Acetat 273.
d-Galaktose, Enolisierung, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg., Nef **403**, 210, Oxyd. m. Luft + Alkali, 205, 220, 244ff., Oxyd. m. CuO od. H_2O_2, HgO + Alkali 221, 282, 291, gegenseit. Umwandl. d. 6 Glieder d. — -Reihe 338ff., Einw. v. $Ca(OH)_2$ 341, 348, v. Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ 353, 356, v. $CaCO_3$ 354, v. Ca-Acetat 358, v. $Pb(OH)_2$ u. -Acetat 359.
d-Glucose, Oxyd. m. Luft + Alkali, Nef **403**, 205, 217, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg. 208, Oxyd. m. Alkali + CuO od. HgO 218, Konstit. d. beiden d- — -pentacetate u. d. α- u. β-d- — 331ff., Einw. v. $CaCO_3$ 354, 355, gegens. Umwandl. d. 6 Glieder d. — -Reihe 362ff., Einw. v. $Ca(OH)_2$ 364, 367, v. NH_3, Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ 369, Polymere (u. Biosen) 371, Verh. geg. $Pb(OH)_2$ u. -Acetat 373.
d-Mannose, Enolisierung, Gleichgew. in verd. alkal. Lösg., Nef **403**, 208, 362ff., Einw. v. $CaCO_3$ 354, Verh. geg. $Pb(OH)_2$ u. -Acetat 373.

$C_6H_{12}O_7$ d-Galaktonsäure, aus d-Galaktose, Nef **403**, 221, 284, 296, ortho-bis- —, — -γ-lacton u. Hydrat dess. 273ff., 277, 278, Brucin-, Strychninsalz 279, Cinchonin-, Chininsalz, Phenylhydrazid, Trennung v. d. Talonsäure 280.
d-Gluconsäure, Phenylhydrazid, Nef **403**, 303, Ca-, Cinchonin-Salz 304, Brucin-, Chinin-, Strychnin-Salz 305, Umwandl. in Mono- u. Polyglucogluconsäurelactone u. in β- u. γ-d- — -lactone 322ff., Äthylester 326.

Digitized by Google

l-Gulonsäure, Darst., Nef **403**, 268, γ-Lacton 269, Brucin-, Strychnin-, Chinin-, Cinchonin-Salz 270, Phenylhydrazid 271.
l-Idonsäure, Darst., Nef **403**, 268, Lactone, Chinin-Salz 271, Strychnin-Salz, Phenylhydrazid 272.
d-Mannonsäure, Phenylhydrazid, Ca-Salz, Nef **403**, 304, Brucin-, Chinin-Salz 306, Lactone: β- u. γ-Form 308ff., Äthylester 313, Eig. d. freien — 314.
d-Talonsäure, aus d-Galaktose, Nef **403**, 221, 284, Trennung v. d-Galaktonsäure 280.

$C_6O_2Cl_4$ Chloranil, Verb. m. Durol, Pfeiffer **404**, 17, m. Diäthoxydinaphthostilben 4, 19.

$C_6O_2Br_4$ Bromanil, Verb. m. Durol, Pfeiffer **404**, 18, m. Diäthoxydinaphthostilben 20.

6III

C_6H_5OCl p-Chlorphenol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 36.

C_6H_5OBr p-Bromphenol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 38.

$C_6H_5O_2Br$ 4-Bromresorcin, u. Benzoat, Fries-Lindemann **404**, 61.

$C_6H_5O_3N$ o-Nitrophenol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 59.
p- —, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 39.

$C_6H_5NCl_2$ 2,4-Dichloranilin, Überf. in Dichlorbenzol, Borsche-Bahr **402**, 88.

C_6H_6OS 2-Acetothienon, Steinkopf-Bauermeister **403**, 58, 69.

$C_6H_6N_2Cl_2$ 2,4-Dichlorphenylhydrazin, Darst., Benzalverb., Borsche-Bahr **402**, 89.

$C_6H_7O_4Br$ α-Brom-β-oxyisopropylmalonlactonsäure (2-Methyl-3-brom-3-methylsäurebutanolid-[2,4]), u. Methylester, Spaltg., Ott **401**, 172.

$C_6H_7O_5N_3$ 1-Methyluramil-7-carbonsäure; Äthylester: Biltz **404**, 211, Salze, Methyläther dess. 212; Methylester 213; 5-Alkoxyverbb. 214.

$C_6H_7O_6N_3$ 5-Methoxyuramil-7-carbonsäure, Äthyl- u. Methylester, Biltz **404**, 207, 208, Einw. v. Aminen 201, 210.

$C_6H_8O_3N_2$ 1-Acetyl-3-methylhydantoin, Biltz-Strufe **404**, 164.

$C_6H_9O_3N_3$ 1,3-Dimethyluramil, Überf. in — -carbonsäure, Biltz-Strufe **404**, 150; Einw. v. $Cl + CH_3OH$ u. $+ H_2O$ 144, 165, 166; Einw. v. Acetanhydrid: 7-Acetylverb. 174, Äthenylverb. 175; Benzenylverb. 177.
3-Methylhydantoylmethylamid, Bitz-Strufe **404**, 142, 163.

$C_6H_9O_4N_3$ 5-Oxy-3-methylhydantoylmethylamid (Isokaffursäure, Biltz-Strufe **404**, 142, 162.

C_6H_9NS 2-Äthylthiophenin, Steinkopf **403**, 36, Acetylverb. 35.

Digitized by Google

6IV

$C_6H_2O_4N_2Cl_2$ 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol, Unterschied in d. Reaktionsfähigkeit d. Cl-Atome, Borsche-Bahr **402**, 81ff., Darst. 87, Einw. v. Malonester 91, 100, v. Acetessigester 94, v. Piperidin 96.

$C_6H_5O_5N_3S$ Dinitro-2-acetthiophenid, Steinkopf **403**, 43.

$C_6H_6O_3N_2Cl_2$ 5,5-Dichlor-1,3-dimethylbarbitursäure, Biltz-Strufe **404**, 166.

$C_6H_6O_3N_2S$ Nitro-2-acetthiophenide, Steinkopf **403**, 40.

C_6H_7ONS Acetthiophenid, Steinkopf **403**, 31, 33, N-Methyl- u. -Äthylverb. 33, 35, Nitrierg. 40.

$C_6H_9O_6N_3S$ 1,3-Dimethylthionursäure, Di-Ammon-Salz, Biltz **404**, 196.

C_7-Gruppe.

C_7H_6O Benzaldehyd, Diacetat, Knoevenagel **402**, 117, Selbstzersetz. dess. 118.

$C_7H_6O_2$ o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd), Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 94; Einw. v. Acetanhydrid, Triacetat, Knoevenagel **402**, 124.

p-Oxybenzaldehyd, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 106.

$C_7H_6O_3$ o-Oxybenzoesäure (Salicylsäure): Allylverbb., Claisen-Eisleb **401**, 66ff., Allyläther d. Methylesters u. Umlag. dess. 69, dito d. freien Säure 70.

p-Oxybenzoesäure, Allyläther (u. Äthylester) u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 84ff.

Protocatechualdehyd, Tetracetat, Knoevenagel **402**, 126.

C_7H_8O o-Kresol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 56.

m-—, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 57.

p-—, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 43.

$C_7H_8O_2$ Guajacol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 50.

Saligenin, Allyläther, Claisen-Eisleb **401**, 106.

$C_7H_8O_4$ $\Delta^{\alpha,\beta}$-β-Methycrotonlacton-γ-essigsäure, aus o-Nitro-p-kresol m. H_2SO_4, Pauly-Gilmour-Will **403**, 120ff., Konstit. 123ff., Bildgs.-Mechanism. 133, Darst., Eig. 138, Ag-Salz, Methyl- u. Äthylester 140, 141, Red. 155, Oxyd. 158, Ozonspaltg. 159, Kond. m. Benzaldehyd 163.

$C_7H_{10}O_4$ β-Methylhydromuconsäure, Pauly-Gilmour-Will **403**, 156, Red. 157.

α-Methyl-β-oxyisopropylmalonlactonsäure (2,3-Dimethyl-3-methylsäurebutanolid-[2,4]), Ott **401**, 167, Methylester 170.

γ-Oxy-β-methyladipinsäurelacton, Pauly-Gilmour-Will **403**, 155.

Digitized by Google

$C_7H_{10}O_5$ Säure aus Methylcrotonlactonessigsäure (?), Salze, Methyl- u. Äthylester, Pauly-Gilmour-Will **403**, 142ff.

$C_7H_{12}O_4$ β-Methyladipinsäure, Pauly-Gilmour-Will **403**, 157.

$C_7H_{14}O_2$ Äthylisopropylessigsäure, Amid, Fischer-Rohde-Brauns **402**, 375.

$C_7H_{14}O_6$ Methyl-d-glucoside, Konstit. d. beiden —, Nef **403**, 331ff.

7III

$C_7H_4O_2N_2$ 6,7-Indazolchinon, Fries-Roth **404**, 89, Red. 91.

$C_7H_4O_2Cl_2$ 2,4-Dichlorbenzoesäure, Einw. v. HNO_3, Borsche-Bahr **402**, 90.

C_7H_5NS Pyridino-2,3-thiophen, Steinkopf-Lützkendorf **403**, 45ff., 48, $CoCl_2$-Verb., Pikrat 48, Chromat, Jodmethylat 49.

$C_7H_6ON_2$ 6-Oxyindazol, Vergleich m. Naphthalin, Fries-Roth **404**, 81ff., Einw. v. Cl u. Br 81, 85, Darst. 84.

$C_7H_6O_2N_2$ 6,7-Dioxyindazol, Fries-Roth **404**, 91.

$C_7H_6O_4N_2$ Phenyldinitromethan, Wieland-Reisenegger **401**, 247.

$C_7H_7O_3N$ γ-Methyl-α-pyridon-α-carbonsäure(?), aus o-Nitro-p-kresol, Pauly-Gilmour-Will **403**, 165, Methylester 167.

o-Nitro-p-kresol, Spaltg. durch konz. H_2SO_4, Pauly-Gilmour-Will **403**, 119ff., 133, 138, N-haltige Spaltsäure 165.

$C_7H_8O_2N_4$ Theophyllin, Oxyd. durch Cl, Biltz-Strufe **404**, 131, 132, Einw. v. Br. 136, Abbau durch Cl in Alkohol 137ff., 144; Acylverbb. s. d.

$C_7H_9O_5N_3$ 1,3-Dimethyluramil-7-carbonsäure; Äthylester (a. d. 5-Äthoxyverb.): Biltz-Strufe **404**, 139, 148, Salze 149, Spaltg. 150, Synth. aus d. Uramil 150, Überf. in die 5-Alkoxyverbb. 151, 7-Acetylverb. u. Ammonsalz 151, 152; Methylester: u. Salze (Einw. v. J a. d. Ag-Salz 168) 152, 7-Acetylverb. u. Salze 154; Einw. v. Cl + H_2O a. die Ester 144, 167, 168.

$C_7H_9O_6N_3$ 5-Äthoxyuramil-7-carbonsäure, Äthyl- u. Methylester, Biltz **404**, 207, 208, Einw. v. NH_3 u. Aminen a. d. Ester 201, 209.

5-Methoxy-1-methyluramil-7-carbonsäure, Äthyl- u. Methylester, Biltz **404**, 214, 215, Einw. v. NH_3 u. Aminen 201, 217.

$C_7H_{10}O_4N_4$ 1,3-Dimethylpseudoharnsäure, Einw. v. Benzoylchlorid, Diacetylverb., Biltz-Strufe **404**, 179.

$C_7H_{10}O_5N_4$ 1,3-Dimethylharnsäureglykol, aus Theophyllin, Biltz-Strufe **404**, 131, 132, Synthese 134.

$C_7H_{11}O_4Cl$ Glycerindiaceto-α-chlorhydrin, Knoevenagel **402**, 135.

$C_7H_{12}O_6N_4$ α-Methylamino-γ-ureido-β-methoxymalonylamino-carbonsäure, Äthylester, Biltz **404**, 201, 217.

Digitized by Google

7 IV

$C_7H_2O_6N_2Cl_2$ 3,5-Dinitro-2,4-dichlorbenzoesäure, Borsche-Bahr **402**, 91.

$C_7H_3O_4N_3Se$ 2,4-Dinitrophenylselencyanid, Fromm-Martin **401**, 181.

$C_7H_4ON_2Cl_2$ 5,7-Dichlor-6-oxyindazol, Fries-Roth **404**, 86.

$C_7H_4O_3N_3Cl$ 7-Nitro-7-chlor-6-keto-6,7-dihydroindazol, Fries-Roth **404**, 88, Überf. in o-Chinon 89.
5-Nitro-7-chlor-6-oxyindazol, Fries-Roth **404**, 92.

$C_7H_4O_3N_3Br$ 5-Nitro-7-brom-6-oxyindazol, Fries-Roth **404**, 87.

$C_7H_5ON_2Cl$ 7-Chlor-6-oxyindazol, Fries-Roth **404**, 81, 85, Einw. v. Cl 86, v. HNO_3 88.

$C_7H_5ON_2Br$ 7-Brom-6-oxyindazol, Fries-Roth **404**, 82, 85, Einw. v. NHO_3 87.

$C_7H_7O_2N_4Br$ 8-Bromtheophyllin, Biltz-Strufe **404**, 136.

C_8-Gruppe.

C_8H_6 Phenylacetylen, Einw. v. $HgCl_2$ u. v. $HgBr_2$, Biltz-Reinkober **404**, 232.

C_8H_{10} Xylol, Add. v. o- u. p- — an Triphenylmethyl, Wieland-Müller **401**, 236.

8 II

$C_8H_6O_3$ Piperonal, Diacetat, Knoevenagel **402**, 123.

$C_8H_6O_5$ Furfurylidenmalonsäure, Einw. v. Acetanhydr. a. d. Diäthylester, Knoevenagel **402**, 144.

C_8H_7N Indol, Bldg. a. o-Nitrophenylacetaldehyd, Weerman **401**, 12, 14.

C_8H_8O Phenylacetaldehyd, Darst. Weerman **401**, 7.

$C_8H_8O_2$ Anisaldehyd, Diacetat, Knoevenagel **402**, 122.

$C_8H_8O_3$ o-Kresotinsäure (2-Oxy-3-methylbenzoesäure), Methylester, Claisen-Eisleb **401**, 81, Allyläther u. Spaltg. dess. 82, 83, Allyläther-methylester u. Umlag. dess. 82, 83.
o-Vanillin (2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd), Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 109ff.
(p-)Vanillin, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 116; Triacetat, Knoevenagel **402**, 121.

$C_8H_8O_6$ Succinylobernsteinsäure, Verh. d. Ester gegen NH_3 u. Amine, Liebermann **404**, 272ff.; Darst.: Di-Methyl-, -Propylester 287, Mono-Propylester 288, Mono- u. Di-Isobutyl-, Di-Allylester 289; Einw. v. NH_3 290ff., v. prim. Aminen 295ff.

$C_8H_{11}N$ Xylidine, Einw. v. 2,4-Dinitrochlorbenzol od. Pikrylchlorid, Lesser **402**, 49: Add.-Prodd. v. vic. — 49, 50, Substit.-Prod. d. anderen —e 50.

$C_8H_{12}O_4$ Norpinsäure (aus Olibanol), Fromm-Autin **401**, 256.

$C_8H_{14}O$ Alkohol aus Blättern (?), Curtius-Franzen **404**, 126.
1,1-Dimethyl-cyclohexanon-2, v. Auwers-Lange **401**, 320, Semicarb. 321.

Digitized by Google

1,1 —·—·—-3, v. Auwers-Lange **401**, 325.
1,1-—·—·—-4, v. Auwers-Lange **401**, 315, Semicarb. 316.

$C_8H_{14}O_4$ Äthylisopropylmalonsäure; dl-Aminsäure u. Umwandlgn. ders., Fischer-Rohde-Brauns **402**, 364ff., 368, d,l-Amin-methyl- u. -äthylester 369, 370; freie Säure 371, Ca-Salz 372, d,l-Äthyl- u. Methylestersäure 373, 374; d- u. l-Aminsäure 376, 377, Methylester ders. 378, 380; d- u. l-Methylestersäure 379, 380.
β,β-Dimethyladipinsäure, Wallach **403**, 95.

$C_8H_{16}O$ 1,1-Dimethyl-cyclohexanol-2, v. Auwers-Lange **401**, 318, Oxyd. 320.
1,1-—·—·—-3, v. Auwers-Lange **401**, 324.
1,1-—·—·—-4, v. Auwers-Lange **401**, 313, Oxyd. 315.

8III

$C_8H_6S_2Hg$ Quecksilberdithienyl, Steinkopf-Bauermeister **403**, 57, 61.

$C_8H_7O_3N$ o-Nitrophenylacetaldehyd, Darst., Weerman **401**, 10, Bldg. v. Indol 12, 14, Oxim 14.
m-—, Weerman **401**, 16, Oxim 17.
p-—, Weerman **401**, 19, Oxim 20.

$C_8H_7O_4N$ o-Nitrophenylessigsäure, Darst., Kond. m. m-Toluylaldehyd, Mayer-Balle **403**, 188.

$C_8H_9O_3N_3$ Äthenyl-1,3-dimethyluranil, Biltz-Strufe **404**, 171, 175.

$C_8H_{10}O_4N_2$ p-Diamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Di-Äthylester, Liebermann **404**, 273, 291, Di-Propyl- u. -Isobutylester 263, Di-Allylester 294.
Diiminosuccinylobernsteinsäure, Di-Methylester, Liebermann **404**, 274, 290, Di-Äthylester 291, Di-Propylester 293, Di-Isobutylester 294.

$C_8H_{11}OCl$ 1,1-Dimethyl-5-chlor-cyclohexen-4-on-3, v. Auwers-Lange **401**, 323.

$C_8H_{11}O_4N_3$ 1,3-Dimethyl-7-acetyluramil, Biltz-Strufe **404**, 174, Umwandl. in 5-Alkoxyverbb. 175.

$C_8H_{11}O_6N_3$ 5-Äthoxy-1-methyluramil-7-carbonsäure, Äthyl- u. Methylester, Biltz **404**, 214, Einw. v. NH_3 u. Aminen 201, 215.
5-Methoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäure (a. Theophyllin), Methylester, Biltz-Strufe **404**, 138, 147, 152, Synth. d. Äthylesters 151, Einw. v. NH_3 u. Aminen 140, 159.

$C_8H_{12}OCl_2$ 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-2, v. Auwers-Lange **401**, 317, Semicarb., Red. 318.
1-—-1-—·—·—-4, v. Auwers-Lange **401**, 311, Semicarb., Oxim, Red. 313.

$C_8H_{12}O_5N_4$ 5-Methoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff, Biltz-Strufe **404**, 142, 159, Red. 165.

Digitized by Google

$C_8H_{13}O_2N$ Äthylisopropylcyanessigsäure, Fischer-Rhode-Brauns **402**, 367, Äthylester u. Umwandlgn. dess. 364, 366.

$C_8H_{14}O_6N_4$ α-Methylamino-γ-methylureido-β-methoxymalonyl-aminocarbonsäure, Äthylester, Biltz **404**, 201, 217.
α-Methylamino-γ-ureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäure, Äthylester, Biltz **404**, 201, 215.

8 IV

$C_8H_4O_6N_4Cl_2$ Dichlorhydurilsäure, Salzbildg., Konstit., Biltz **404**, 190.

$C_8H_5OCl_3Hg_3$ Tribrommercuriacetophenon, Biltz-Reinkober **404**, 233.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ 2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäure, u. Methyl- u. Äthylester, Borsche-Bahr **402**, 92, 95.

$C_8H_6OBr_2Hg_2$ Dibrommercuriacetophenon, Biltz-Reinkober **404**, 232.

$C_8H_6O_2N_2Se$ o-Nitrobenzylselencyanid, Fromm-Martin **401**, 180.

C_9-Gruppe.

C_9H_8O Phenylvinylketon, Bezieh. zum Zimtaldehyd, Straus-Berkow **401**, 121ff., Einw. v. PCl_5 u. Umwandl. d. Chlorids 124, 144ff., Dimethylacetal, Red. u. Verseif. z. Keton (Darst. 142) 139ff., Oxim 141, Diäthylacetal 142, Einw. v. Phenylhydrazin 143, Dibromid 144.
Zimtaldehyd, Umwandl. in Phenylvinylketon, Straus-Berkow **401**, 121ff., Chloride u. Einw. v. CH_3ONa 122, 132ff., Red. d. Dimethylacetals 158; Diacetat, Knoevenagel **402**, 120.

$C_9H_8O_2$ Zimtsäure, Amid: Einw. v. NaOCl, Weerman **401**, 5, 6, 8; Chloramid 8.
Allo- u. Iso-Zimtsäuren, Beweise für die chemische Isomerie, Stobbe-Schönburg **402**, 187ff., 256, Eig. der drei Säuren 191; Beziehg. d. 68°- zur 42°-Säure 192ff: Schmelzflußgemische 193, Lösgn. 195, Lösungsgemische 200, Mischkristalle 204, 213, Umwandlung 68°- → 42°-Säure 208, 220, Verh. d. 42°-Säure bei tiefen Temp. 226, Bildg. v. 58°-Säure 229; Beziehg. d. 58°- zur 68°- u. 42°-Säure 231ff.: Lösgn. d. 58°-Säure 232, Lösungsgemische u. Mischkrystalle v. 58°- u. 68°-Säure 233, Verh. d. 58°-Säure bei tief. Temp. 236, Umwandl. 58°- → 42°-Säure 237, Mischkryst. v. 58°- u. 42°-Säure 240; „Reinheit" d. drei isom. Säuren 242, Keimwirkungen 245.

$C_9H_8O_5$ α-Methoxyisophthalsäure, Claisen-Eisleb **401**, 45.

$C_9H_8Cl_2$ Cinnamalchlorid, Umwandlungen, Straus-Berkow **401**, 122, 132ff.
1-Phenyl-1,3-dichlorpropen-1, Straus-Berkow **401**, 124, 144, Ozonspaltg. 147, Einw. v. CH_3OH 149.

Digitized by Google

$C_9H_{10}O$ o-Allylphenol, u. Phenylcarbaminat, Benzolazoverb., Claisen-Eisleb **401**, 73.
Hydrozimtaldehyd, Dimethylacetal, Straus-Berkow **401**, 158.
β-[2-Oxyphenyl]-propen (o-Oxyisopropenylbenzol), Eig., Umwandlgn., Fries-Groß-Wicke **402**, 305ff., dimolek. — 306, Bromierg. 310.
Phenyläthylketon, Dimethylacetal, Straus-Berkow **401**, 140.

$C_9H_{12}O$ o-Isopropylphenol, o-Pseudobromid u. Umwandlgn. dess., Fries-Groß-Wicke **402**, 261, 274, 309, 320.

$C_9H_{14}O_3$ Pinononsäure (aus Olibanol), Fromm-Autin **401**, 256, Oxim, Semicarb. 258.

$C_9H_{16}O_3$ β-Methyl-s-acetylcapronsäure, Semicarbazon, Rupe **402**, 171.

$C_9H_{18}O$ 1,1,2-Trimethyl-cyclohexanol-2, v. Auwers-Lange **401**, 322.
1,1,4-— · — · -4, v. Auwers-Lange **401**, 317.

9III

$C_9H_3OBr_5$ 2,5,7-Tribrom-2-dibrommethylencumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 319.

$C_9H_4OBr_4$ 3-Dibrommethylen-5,7-dibromcumaran, u. Umwandlungen, Fries-Groß-Wicke **402**, 325ff.
2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylencumaran, u. Umwandlungen, Fries-Groß-Wicke **402**, 272, 328ff.

$C_9H_4O_2Br_2$ 5,7-Dibrom-3-methylen-2-ketocumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 330.

$C_9H_4O_3Br_2$ 5,7-Dibromcumaroncarbonsäure, u. Methylester, Fries Groß-Wicke **402**, 327, Bromid 326, Äthylester 328.

$C_9H_5OBr_3$ 5,7-Dibrom-3-brommethylencumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 313, 326, Umlag. 315.
2,5,7-Tribrom-3-methylencumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 315ff.

$C_9H_5OBr_5$ α,α,γ-Tribrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propen (Pentabromisopropenylphenol), u. Acetylverb., Fries-Groß-Wicke **402**, 322, 325.

$C_9H_6OBr_2$ 5,7-Dibrom-3-methylencumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 319.

$C_9H_6OBr_4$ α,γ-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propen (Tetrabromisopropenylphenol), u. Acetylverb. Fries-Groß-Wicke **402**, 270, 311, 322.

$C_9H_6OBr_6$ $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$-Tetrabrom-$\beta$-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propan (Hexabrom-o-isopropylphenolpseudobromid), u. Umwandlgn., Fries-Groß-Wicke **402**, 320ff., Acetylverb. 321.

$C_9H_6O_2Br_2$ 5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylencumaran, u. Acetylverbb., Fries-Groß-Wicke **402**, 317.

$C_9H_6O_2Br_4$ α,α-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-oxypropen, u. γ-Methyläther, Fries-Groß-Wicke **402**, 323, Acetylverbb. 324.

Digitized by Google

$C_9H_7OBr_5$	α,β,γ-Tribrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propan (Pentabrom-o-isopropylphenolpseudobromid), und Umwandlgn., Fries-Groß-Wicke **402**, 309ff., Acetylverb. 310, Bromierg. 320.
$C_9H_7O_2Br_3$	α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-oxypropen, Fries-Groß-Wicke **402**, 313, γ-Methyläther 312.
$C_9H_7O_4N$	o-Nitrozimtsäure, Amid: Darst., Weerman **401**, 9, Einw. v. NaOCl 10, 12; Chloramid 12. m- —, Amid: Darst. u. Einw. v. NaOCl, Weerman **401**, 15, 17; Chloramid 17. p- —, Amid: Darst., Einw. v. NaOCl, Weerman **401**, 18, 19; Chloramid 19.
$C_9H_8O_4N_2$	o-Nitrostyrylcarbaminsäure, Methylester u. Spaltg. dess., Weerman **401**, 10, 11, Ba-Salz 13. m- —, Methylester u. Spaltg. dess., Weerman **401**, 15, 16, Ba-Salz 17. p- —, Methylester, Weerman **401**, 18, Ba-Salz 20.
C_9H_9OCl	o-Allyl-p-chlorphenol, u. p-Nitrobenzoat, Claisen-Eisleb **401**, 37.
C_9H_9OBr	o-Allyl-p-bromphenol, Claisen-Eisleb **401**, 38.
$C_9H_9O_2N$	Styrylcarbaminsäure, Methylester u. Spaltg. dess., Weerman **401**, 6, 7, Ba-Salz 8.
$C_9H_9O_3N$	Allyl-o-nitrophenol, Claisen-Eisleb **401**, 60. o-Allyl-p-nitrophenol, Claisen-Eisleb **401**, 40.
$C_9H_9O_4N$	6-Nitro-3-methylphenylessigsäure, Darst., Mayer-Balle **403**, 192, Kond. m. Benzaldeh. 193.
$C_9H_{10}O_2S$	β-Phenyl-α-mercaptopropionsäure, Biilmann-Madsen **402**, 339, Disulfidsäure 340.
$C_9H_{10}O_3N_4$	7-Acetyltheophyllin, Darst., Biltz-Strufe **404**, 171, Abbau durch Cl + Alkohol 170, 172.
$C_9H_{10}ClBr$	1-Brom-3-chlorpropylbenzol, Straus-Berkow **401**, 157.
$C_9H_{11}OCl$	β-Chloräthylphenylcarbinol, Darst., Straus-Berkow **401**, 156, Einw. v. HBr 157.
$C_9H_{13}O_5N_3$	5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil, Biltz-Strufe **404**, 170, 173, 175.
$C_9H_{13}O_6N_3$	5-Äthoxy-1,3-dimethyluramil-7-carbonsäure (a. Theophyllin), Äthylester. Biltz-Strufe **404**, 138, 144, 148, Synth. 151, Methylester 154, Einw. v. NH_3 u. Aminen 140, 157.
$C_9H_{14}O_5N_4$	5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7-methylharnstoff, Biltz-Strufe **404**, 142, 158.
$C_9H_{15}O_4N_5$	5-Methylamino-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff, u. Salze, Biltz-Strufe **404**, 143, 160.
$C_9H_{16}OCl_2$	1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanol-4, u. Acetat, v. Auwers-Lange **401**, 316.
$C_9H_{16}O_6N_4$	α-Methylamino-γ-methylureido-β-äthoxymalonylaminocarbonsäure, Äthyl- u. Methylester, Biltz **404**, 201, 216, 218.

Digitized by Google

9IV

$C_9H_5O_8N_2Cl$ 2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonsäure, Diäthylester, Borsche-Bahr **402**, 91, Spaltg. 92, Einw. v. Anilin 93.

$C_9H_7O_5N_2Cl$ 2,4-Dinitro-5-chlorphenylaceton, Borsche-Bahr **402**, 98, Einw. v. Phenylhydrazin, Phenylhydrazon 99.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{14}$ Durol, Verb. m. Chloranil, Pfeiffer **404**, 17, m. Bromanil 18.

10II

$C_{10}H_6O_4$ 4-Methyl-7,8-cumarinchinon, Fries-Lindemann **404**, 75.

$C_{10}H_8O$ α-Naphthol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 61.

$C_{10}H_8O_3$ 6-Oxy-4-methylcumarin, Vergleich m. Naphthalin, Fries-Lindemann **404**, 56ff., Nitrierg. 57, Einw. v. Cl 57, 69ff.
7- — -4- — (β-Methylumbelliferon), Vergleich mit Naphthalin, Fries-Lindemann **404**, 53ff., Einw. v. Cl u. Br 53, 63ff., v. HNO_3 53.

$C_{10}H_8O_4$ 4-Methyl-6,7-dioxycumarin (β-Methyläsculetin), Chlorierg., Überf. in ein o-Chinon, Fries-Lindemann **404**, 60, 79, 80.
4- — -7,8- — (Methyldaphnetin), Oxyd., Fries-Lindemann **404**, 75, Einw. v. Cl 76.

$C_{10}H_8S$ 2-Phenylthiophen, -HgCl-Verb., Steinkopf-Bauermeister **403**, 66.

$C_{10}H_{10}O$ Benzalaceton, Einw. v. Acetanhydr., Knoevenagel **402**, 129.

$C_{10}H_{10}O_2$ 3-Allylsalicylaldehyd (2-Oxy-3-allylbenzaldehyd), Claisen-Eisleb **401**, 96, Salze 97, Benzolazoverb. 98, Oxim (u. Acetylverb.) 99, 100, 2-Methyläther 101, 2-Allyläther u. Umlag. 102.
4-Oxy-3-allylbenzaldehyd, u. Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 107.

$C_{10}H_{10}O_3$ 3-Allylsalicylsäure (2-Oxy-3-allylbenzoesäure), Claisen-Eisleb **401**, 72, Methylester 70, Amid, Spaltg. d. Säure 72, 2-Methoxy- u. 2-Acetylverb. 74, 2-Allyläther-Säure u. -Methylester u. Umlag. bzw. Spaltg. dess. 75ff.
4-Oxy-3-allylbenzoesäure, u. Äthylester, Claisen-Eisleb **401**, 86, 87, 4-Allyläther u. Umlag. 88ff.
4-Oxy-3-propenylbenzoesäure, Claisen-Eisleb **401**, 88.

$C_{10}H_{12}O$ o-Allyl-o-kresol, Claisen-Eisleb **401**, 56, 83.
o- — -m- —, Claisen-Eisleb **401**, 57, Allyläther u. Umlag. dess. 58.
o- — -p- —, u. p-Nitrobenzoat, Claisen-Eisleb **401**, 44, Allyläther u. Umlag. dess. 45.
o-Propenyl-p-kresol, Claisen-Eisleb **401**, 44.

Digitized by Google

$C_{10}H_{12}O_2$ Eugenol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb 401, 45.
o- — (o-Allylguajacol), Claisen-Eisleb 401, 51, Allyläther u. Umlag. dess. 55, p-Nitrobenzoat 113.
o-Isoeugenol (o-Propenylguajacol), Claisen-Eisleb 401, 52.
β-Methoxypropiophenon, Straus-Berkow 401, 144.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, Red. des Oxims mit Pd-H_2, Wallach 403, 73ff., 78, Bldg. v. Carvotanacetoxim 74, Mischkrystalle v. Carvoxim m. Carvotanacetoxim 75, 82ff.
Eucarvon, Red. des Oxims mit Pd-H_2, Wallach 403, 73ff., 87, 91.
Methyläther des Hydrozimtalkohols, Straus-Berkow 401, 151.
Methyläther des Phenyläthylcarbinols, Straus-Berkow 401, 152.
Thymol, o-Pseudobromide u. Umwandlungen ders., Fries-Gross-Wicke 402, 261, 274, 277.

$C_{10}H_{15}N$ Apocamphanonitril, Lipp 402, 348, 361.

$C_{10}H_{16}O$ Carvotanaceton, Red. des Oxims mit Pd-H_2, Wallach 403, 76, „niedrig schmelzendes Oxim" = Mischkrystall m. Carvoxim 75, 82ff.
Dihydrocarvon, Red. des Oxims mit Pd-H_2, Wallach 403, 76.
Dihydroeucarvon: α- u. (neue) β-Form, Wallach 403, 91ff., β-Oxim, β-Semicarbazon 91, β-Nitrosochlorid 93, Konstit. d. β- — 95.
Olibanol (a. Weihrauchöl), Konstit., Oxyd., Fromm Autin 401, 254ff., 261.

$C_{10}H_{16}O_2$ Apocamphancarbonsäure, Lipp 402, 363.

$C_{10}H_{16}O_3$ 2-Oxyapocamphancarbonsäure, aus Nitrocamphen, Lipp 402, 344, 354, Hydroxamsäure (s. d.) 350, Acetat 355.

$C_{10}H_{16}O_4$ Säure aus Olibanol, Fromm-Autin 401, 260.

$C_{10}H_{18}O$ Cineol, Einw. v. Acetanhydrid, Knoevenagel 402, 138ff.
Citronellal, opt.-akt. Kohlenwasserstoffe aus —, Rupe 402, 149, 152ff., Konstit. des — 150.
Terpineol (aus Cineol), u. Acetat, Phenylurethan, Knoevenagel 402, 140, 141, Nitrosochlorid 142.
Tetrahydrocarvon, -Oxim a. Carvoxim mit Pd-H_2, Wallach 403, 79.
Tetrahydroeucarvon, neues Oxim (a. Eucarvoxim m. Pd-H_2), Wallach 403, 87, Eig., Semicarbazon, Nitrosoverb. 89, Red. 90.

$C_{10}H_{20}O$ Tetrahydroeucarveol, u. Phenylurethan, Wallach 403, 90.

$C_{10}H_{20}O_2$ Terpin, Diacetat, Knoevenagel 402, 141.

10 III

$C_{10}H_3O_3Cl_5$ 4-Methyl-3, 5, 5, 7, 8-pentachlor-6-keto-5, 6-dihydrocumarin, Fries-Lindemann 404, 58, 71, Red. 73.

Digitized by Google

$C_{10}H_3O_4Cl_3$ 4-Methyl-3, 5, 8-trichlor-6, 7-cumarinchinon, Fries-Lindemann **404**, 80.
4- — -3, 7, 8- — -5, 6- —, Fries-Lindemann **404**, 77, Red. 78.

$C_{10}H_4OBr_6$ 2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-dibrommethylen-6-methyl-cumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 272, 283.

$C_{10}H_4O_3Cl_4$ 4-Methyl-3, 5, 7, 8-tetrachlor-6-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 73, Oxyd. 77.

$C_{10}H_4O_3Cl_6$ 4-Methyl-3, 5, 5, 7, 7, 8-hexachlor-6-keto-5, 6, 7, 8-tetrahydrocumarin, Fries-Lindemann **404**, 58, 70, Red. 72.
4- — -3, 5, 6, 6, 8, 8- — -7- — -5, 6, 7, 8- —, Fries-Lindemann **404**, 65.

$C_{10}H_4O_6N_2$ Benz-1, 6, 3, 4- diisoxazol-γ, γ'-dicarbonsäure, Diäthyl- u. Dimethylester, Borsche-Bahr **402**, 103.

$C_{10}H_4O_{10}N_2$ 4, 6-Dinitrophenylen-1, 3-diglyoxylsäure, Diphenylhydrazon des Diäthylesters, Borsche-Bahr **402**, 104.

$C_{10}H_5OBr_5$ 2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-brommethylen-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 272, 273, 282.
2, 5, 7-Tribrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 271, 302ff.

$C_{10}H_5O_3Cl_3$ 4-Methyl-3, 5, 7-trichlor-6-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 72.
4- — 3, 6, 8- — -7- —, Fries-Lindemann **404**, 64, Aufspaltg. 66.

$C_{10}H_5O_4Cl_3$ 4-Methyl-3, 5, 6-trichlor-7, 8-dioxycumarin (Trichlormethyldaphnetin), Fries-Lindemann **404**, 76.
4- — -3, 5, 8- — -6, 7- —, Fries-Lindemann **404**, 79, Oxyd. 80.
4- — -3, 7, 8- — -5, 6- —, Fries-Lindemann **404**, 78.

$C_{10}H_6OBr_4$ 3-Dibrommethylen-5, 7-dibrom-6-methylcumaran, Konstit., Fries-Gross-Wicke **402**, 262, Umwandl. 264, 284.
2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-methylen-6-methyl-cumaran, Konstit., Fries-Gross-Wicke **402**, 264, Darst. Umwandlgn. 286, Bromierg. 282.

$C_{10}H_6OBr_6$ $\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$-Tetrabrom-$\beta$-[2-oxy-3, 5-dibrom-4-methylphenyl]-propen, Fries-Gross-Wicke **402**, 273, 281, Acetylverb. 282.

$C_{10}H_6O_2Br_2$ 5, 7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 287, Aufspaltg. 288, Verh. gegen Alkohol + HCl 267, 289.
5, 7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2-ketocumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 279, 301.

$C_{10}H_6O_2Br_4$ 5, 7-Dibrom-2-oxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran, u. Acetylverb., Fries-Gross-Wicke **402**, 304 Methyl- u. Äthyläther 303.

$C_{10}H_6O_3Cl_2$ 4-Methyl-5, 7-dichlor-6-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 69.
4- — -6, 8- — -7- —, Fries-Lindemann **404**, 64.

Digitized by Google

$C_{10}H_6O_3Br_2$ 5,7-Dibrom-6-methylcumaron-3-carbonsäure, u. Bromid, Methyl-, Äthylester, Anilid, Fries-Gross-Wicke **402**, 262, 284.

$C_{10}H_6O_4Cl_2$ 5,7-Dichlor-6-oxy-3-methyl-2-cumarilsäure, Fries-Lindemann **404**, 66.

$C_{10}H_7OBr_3$ 5,7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 268ff., 294, Umlag. 296.
2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 270, 296ff., Bromierg. 302.

$C_{10}H_7OBr_5$ α,α,γ-Tribrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-propen (Pentabromisopropenylkresol), Umwandlgn., Fries-Gross-Wicke **402**, 263ff., 277.

$C_{10}H_7O_2Br_3$ 2,5,7-Tribrom-2-methoxy-3-methylencumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 329.

$C_{10}H_7O_3Cl$ 4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 69, Einw. v. HNO_3 73.
4- — -8- — -7- —, Fries-Lindemann **404**, 63, Einw. v. HNO_3 67.

$C_{10}H_7O_3Br$ 4-Methyl-6-brom-7-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 60.
4- — -8- — -7- —, Fries-Lindemann **404**, 63.

$C_{10}H_8OBr_2$ 5,7-Dibrom-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 301.

$C_{10}H_8OBr_4$ α,γ-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-propen (Tetrabromisopropenylkresol), Fries-Gross-Wicke **402**, 268ff., 290, Acetylverb. 291.

$C_{10}H_8OBr_6$ Hexabrompseudobromid d. Thymols, Umwandlungen, Fries-Gross-Wicke **402**, 261ff., Red. 268, 290.

$C_{10}H_8O_2Br_2$ 5,7-Dibrom-2-methoxy-3-methylencumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 315.
5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 300, Methyl- u. Äthyläther 297, Acetylverbb. 298, Oxyd. 301.
2-Oxy-3-methylen-5,7-dibrom-6-methylcumaran, Fries-Gross-Wicke **402**, 294.

$C_{10}H_8O_2Br_4$ α,α-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-oxypropen, Fries-Gross-Wicke **402**, 280, γ-Äthoxyverb. 277, γ-Acetoxyverb. 279, Diacetylverb. 281.
α,α-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-methoxypropen, Fries-Gross-Wicke **402**, 323.

$C_{10}H_8O_8N_2$ 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäure, u. Dimethyl- u. Diäthylester, Borsche-Bahr **402**, 101, 107, Kond. m. Salicylaldehyd 102, Einw. v. Amylnitrit 103, v. Phenyldiazoniumchlorid 104.

$C_{10}H_9O_2Br_3$ α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-oxypropen, u. γ-Acetylverb., Fries-Groß-Wicke **402**, 293, γ-Methyl- u. Äthyläther 291, 292, Diacetylverb., Umwandlg. 294.
α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-methoxypropen u. Acetylverb., Fries-Gross-Wicke **402**, 312.

Digitized by Google

$C_{10}H_9O_3N$ 4-Methyl-8-amido-7-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 68.

$C_{10}H_9O_4Br$ Benzylbrommalonsäure, Einw. v. K-Xanthogenat, Biilmann-Madsen **402**, 336, Red. m. NaSH 337.

$C_{10}H_{11}OCl$ Methyläther des β-Chlorzimtalkohols, Straus-Berkow **401**, 125, 149, Umwandlgn. 150, 151, 153.
1-Phenyl-1-methoxy-3-chlorpropen-2 (γ-Chlor-α-phenylallylalkohol-methyläther), Straus-Berkow **401**, 123, 133, Umwandl., Oxyd. 134ff.

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ p-Di-methylamino-terephthalsäure, Liebermann **404**, 313, Diäthylester 307.

$C_{10}H_{13}OCl$ 1-Methoxy-3-chlorpropylbenzol, Straus-Berkow **401**, 157.

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ p-Di-methylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 300.

$C_{10}H_{15}ON$ α-Oxycamphenilansäurenitril, Lipp **402**, 349, 359.

$C_{10}H_{15}O_2N$ Nitrocamphen, Umwandlgn., Lipp **402**, 343ff., Einw. v. konz. H_2SO_4 343, 350, v. HBr 346, 355, v. HCN 363.

$C_{10}H_{15}O_5N_3$ 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-acetyluramil, Biltz-Strufe **404**, 170, 172, 175.

$C_{10}H_{16}O_5N_4$ 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7,9-dimethylharnstoff, Biltz-Strufe **404**, 142, 157, Abbau 162, 163, 164.

$C_{10}H_{17}O_3N$ 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure(früher „Camphenylhydroxamsäure"), Schwefelsäure-Ester, Lipp **402**, 344, 350, Kond.-Prod. m. Aceton 352, Säure u. K-Salz 353, Überf. in d. Carbonsäure 354, in Tricyclensäure 355, Amid (Einw. v. HNO_2 348, 359) 358.

10 IV

$C_{10}H_5O_7N_2Br$ 4-Methyl-8-brom-6,?-dinitro-7-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 67.

$C_{10}H_6O_5NCl$ 4-Methyl-5-chlor-7-nitro-6-oxycumarin, Fries-Lindemann **404**, 73, Aufspaltg. 74.
4- — -8- — -6- — -7- —, Fries-Lindemann **404**, 67.

$C_{10}H_7O_7N_2Cl$ α-2,4-Dinitro-5-chlorphenylacetessigsäure, Äthylester: Borsche-Bahr **402**, 94, Einw. v. NH_3 u. v. Piperidin 95, v. Anilin u. v. Phenylhydrazin 97, Spaltg 98.

$C_{10}H_8O_6NCl$ β-Methyl-4-nitro-5-oxy-6-chlor-2-cumarsäure, Fries-Lindemann **404**, 74.

$C_{10}H_{16}O_2NBr$ 2-Bromapocamphanhydroximsäure, a. Nitrocamphen, Lipp **402**, 346, Bromid 355, 360, Anilid 356. Amid 357, Red. d. Bromids 348, 361.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}$ α-Methylnaphthalin, Derivate, Lesser **402**, 2, 9ff., Pikrat, Prikramid 10, Nitrierung 2, 11.
β-Methylnaphthalin, Derivate, Lesser **402**, 4, 30ff., Pikramid 31, Nitrierung 4, 31.

$C_{11}H_{20}$ 2,6-Dimethyl-2,7-nonadien, opt. Verh., Rupe **402**, 163, Oxyd. 166.

Digitized by Google

11 II

$C_{11}H_{10}O$ 1,4-Methylnaphthol, Lesser **402**, 24, Benzoylverb. 25.
2,1- —, Lesser **402**, 42, Farbst. m. Nitrobenzoldiazoniumchlorid 45, Oxyd. 47.

$C_{11}H_{11}N$ 1-Amino-2-methylnaphthalin, Lesser **402**, 38, Salze, Acetyl-, Benzoyl-, Phthalsäureverb. 39, Verb. m. Dinitrochlorbenzol u. m. Pikrylchlorid, Azofarbstoffe 40, 41, Diazotierg. 42.
1- — -4- —, Lesser **402**, 18, Salze, Acetyl-, Benzoylverb. 19, Kond. m. Dinitrochlorbenzol u. m. Pikrylchlorid 20, m. Phthalsäureanhydr. 21, Diazotierung 24, Azofarbst. m. Diazobenzolsulfosäure 26.

$C_{11}H_{12}O_3$ 5-Allyl-o-kresotinsäure (2-Oxy-3-methyl-5-allylbenzoesäure), u. Methylester, Claisen-Eisleb **401**, 83.
2-Methoxy-3-allylbenzoesäure, Claisen-Eisleb **401**, 74, 101.
2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd (5-Allyl-o-vanillin), Claisen-Eisleb **401**, 113, Semicarbazon, Iminoverb., Allyläther u. Spaltg. dess. 115.
4- — -3- — -5- — (5-Allylvanillin), Claisen-Eisleb **401**, 113, 117, Allyläther u. Spaltg. dess. 118.

$C_{11}H_{12}N_2$ 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin, Lesser **402**, 27, Diacetylverb., Azin m. Phenanthrenchinon 28.

$C_{11}H_{14}O_2$ 1,3-Dimethoxypropenylbenzol (Methyläther d. β-Methoxyzimtalkohols), Straus-Berkow **401**, 126, 153, Oxyd. 154, Red. 155.

$C_{11}H_{16}O_2$ 1,3-Dimethoxypropylbenzol, Straus-Berkow **401**, 155.

$C_{11}H_{22}O$ 2,6-Dimethylnonen-2-ol-8, Darst., H_2O-Absp., Rupe **402**, 163ff.
Tetraäthylaceton, Staudinger-Maier **401**, 298.

11 III

$C_{11}H_7O_3N_3$ Benzenyluramil, u. Dibenzoylverb., Biltz **404**, 181, Aufspaltg. 182.

$C_{11}H_7O_6N_3$ Trinitro-α-methylnaphthalin, Lesser **402**, 14, Oxyd. 17.

$C_{11}H_8OS$ Phenyl-2-thienylketon, Steinkopf-Bauermeister **403**, 70.

$C_{11}H_8O_2Br_4$ 5,7-Dibrom-2-methoxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 303.

$C_{11}H_8O_4N_2$ Dinitro-β-methylnaphthalin, Lesser **402**, 33.

$C_{11}H_9O_2N$ Nitro-α-methylnaphthalin(-1,4), Lesser **402**, 2, 11, Nitrierg. 14, Oxyd. 15, Red. 17.
— -β- — (-1,2), Lesser **402**, 4, 32, Nitrierg. 32, Einw. v. Br 33, Red. 34, 38.

$C_{11}H_9O_2Br_3$ 2,5,7-Tribrom-2-äthoxy-3-methylencumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 329.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ 1-Phenyl-3-acetyl-5-pyrazolon, Phenylhydrazon, Pauly-Gilmour-Will **403**, 161, 163.

Digitized by Google

$C_{11}H_{10}O_2Br_2$ 5,7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 297.

$C_{11}H_{10}O_3Br_2$ α-[3,5-Dibrom-2-methoxy-4-methylphenyl]-acrylsäure, Fries-Groß-Wicke **402**, 288.

$C_{11}H_{10}O_7N_2$ 4,6-Dinitro-3-acetonylphenylessigsäure, Borsche-Bahr **402**, 108, Äthylester u. Phenylhydrazon dess. 109.

$C_{11}H_{10}NCl$ 4-Chlor-1-amino-2-methylnaphthalin, u. Salze, Lesser **402**, 35, Acetyl-, Benzoyl-, Phthalsäureverb. 36, Verb. m. 2,4-Dinitrochlorbenzol u. m. Pikrylchlorid 37.

$C_{11}H_{11}ON$ Physostigmol, Konstit., Straus **401**, 354, Bldg. 353, 370, Verh. 372, Pikrat 373.

$C_{11}H_{11}O_2Br_3$ α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-methoxypropen, Fries-Groß-Wicke **402**, 291.

$C_{11}H_{12}N_2Se$ Pseudoselenopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-methylselenopyrazol), Michaelis-Duntze **404**, 36ff., 38, Chlorhydr., Pt-Salz 39, $HgCl_2$-, $AgNO_3$-Verb., Nitrat 40, Jodmethylat u. -äthylat, Dibromid 41, Dichlorid, 4-Bromverb. 42, Selenon (5-Dioxyverb.) 43, 4-Nitrosoverb. 44.

$C_{11}H_{13}OCl$ 1-Phenyl-1-äthoxy-3-chlorpropen-2 (γ-Chlor-α-phenylallylalkohol-äthyläther), Straus-Berkow **401**, 137.

$C_{11}H_{14}O_6N_4$ Diacetyl-1,3-dimethylpseudoharnsäure, Biltz-Strufe **404**, 179.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Körper aus Nitrocamphen + HCN, Lipp **402**, 364.

$C_{11}H_{18}O_5N_4$ 5-Äthoxy-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-äthylharnstoff, Biltz-Strufe **404**, 142, 158.

$C_{11}H_{19}O_3N$ Methoxyapocamphanhydroximsäure, Methylester, Lipp **402**, 360, 361.

$C_{11}H_{19}O_4N_5$ 5-Äthylamino-3-methylhydantoyl-7-methyl-9-äthylharnstoff, Biltz-Strufe **404**, 143, 161.

11 IV

$C_{11}H_7O_3NS$ p-Nitrophenyl-2-thienylketon, Steinkopf-Bauermeister **403**, 72.

$C_{11}H_8O_2NBr$ Brom-1-nitro-2-methylnaphthalin, Lesser **402**, 34.

$C_{11}H_{11}ON_3Se$ 4-Nitrosopseudoselenopyrin, Michaelis-Duntze **404**, 44.

$C_{11}H_{11}N_2BrSe$ 4-Monobrompseudoselenopyrin, Michaelis-Duntze **404**, 42.

$C_{11}H_{12}O_2N_2Se$ 1-Phenyl-3-methyl-5-dioxymethylselenopyrazol, Michaelis-Duntze **404**, 43.

$C_{11}H_{12}O_4N_3Cl$ 2,4-Dinitro-1-piperido-5-chlorbenzol, Borsche-Bahr **402**, 96.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}$ Acenaphthen, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Freund-Fleischer **402**, 70.

$C_{12}H_{22}$ 2,6-Dimethyl-2,8-decadien, opt. Verh., Rupe **402**, 168, Oxyd. 169.

Digitized by Google

12 II

$C_{12}H_8O_4$ 2,3-Naphthalindicarbonsäure, Freund-Fleischer **402**, 67, Anhydrid 68, Imid, Phenylimid 69.

$C_{12}H_{14}O$ o,o-Diallylphenol, Claisen-Eisleb **401**, 77, 102, Benzolazoverb. 105.

$C_{12}H_{20}O_2$ Tetraäthyldiketocyclobutan, Staudinger-Maier **401**, 297.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ d-Lactose (Milchzucker), Konstit. d. Hydrats, Nef **403**, 279, Oxyd. m. H_2O_2 + Alkali, Konstit. 299, gegenseit. Umwandl. d. 6 Glieder d. — -Reihe 381.
d-Maltose (Malzzucker), Konstit. d. Hydrate, Nef **403**, 279, Oxyd. m. H_2O_2 + Alkali, Konstit. 299, gegenseit. Umwandl. d. 6 Glieder d. — -Reihe 381.
Rohrzucker, Synth., Nef **403**, 227, Konstit. 230, 373.

$C_{12}H_{24}O$ 2,6-Dimethyldecen-2-ol-8, Darst., H_2O-Absp., Rupe **402**, 168.

12III

$C_{12}H_8O_{12}N_2$ 4,6-Dinitrophenylen-1,3-dimalonsäure, Tetraäthylester, Borsche-Bahr **402**, 100, Spaltg. 101.

$C_{12}H_9O_3N_3$ Methylbenzenyluramil, Biltz **404**, 183, Benzoylverb. 184, Aufspaltg. 185.

$C_{12}H_{10}ON_2$ Oxyazobenzol, Allyläther u. Umlag. dess., Claisen-Eisleb **401**, 41.

$C_{12}H_{10}OS$ o-Tolyl-2-thienylketon, Steinkopf-Bauermeister **403**, 70.
p- — -2- —, Steinkopf-Bauermeister **403**, 71, Oxim 72.

$C_{12}H_{10}O_2Br_4$ 5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 303.

$C_{12}H_{11}O_2Br_3$ 2,5,7-Tribrom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 287.

$C_{12}H_{11}O_5N_3$ 5-Methoxy-7-benzoyluranil, Biltz **404**, 182.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$ 5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 297.

$C_{12}H_{12}O_2Br_4$ α,α-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-äthoxypropen, Fries-Groß-Wicke **402**, 277, Acetylverb. 278.

$C_{12}H_{12}O_3Br_2$ 5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2,2-dimethoxycumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 289.

$C_{12}H_{12}O_6N_2$ 4,6-Dinitro-1,3-diacetonylbenzol, u. Diphenylhydrazon, Borsche-Bahr **402**, 107.

$C_{12}H_{13}O_2Br_3$ α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-äthoxypropen, Fries-Groß-Wicke **402**, 292.

$C_{12}H_{14}O_3S_2$ β-Phenyl-α-xanthogenatpropionsäure, Biilmann-Madsen **402**, 338.

$C_{12}H_{14}O_6N_4$ Tetramethylhydurilsäure, Salzbildung, Di-Ammon- u. Di-K-Salz, Biltz **404**, 189.

$C_{12}H_{14}O_8N_4$ Amalinsäure (Tetramethylalloxantin), Biltz-Strufe **404**, 146.

Digitized by Google

$C_{12}H_{14}N_2Se$ Äthylpseudoselenopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-äthyl-selenopyrazol), Michaelis-Duntze **404**, 41.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ p-Di-äthylamino-terephthalsäure, u. Ba-Salz, Liebermann **404**, 313, Monoäthylester 315, Diäthylester 307.

$C_{12}H_{18}O_4N_2$ p-Di-äthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 299.

12 IV

$C_{12}H_6O_8N_4Se_2$ 2,4-Dinitrodiphenyldiselenid, Fromm-Martin **401**, 182.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{22}$ 2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10, opt. Verh., Rupe **402**, 154, 173.

$C_{13}H_{24}$ 2,6-Dimethylundecadien-2,8, opt. Verh., Rupe **402**, 172.

13 II

$C_{13}H_{12}O$ o-Allyl-α-naphthol, u. p-Nitrobenzoat, Benzolazoverb., Claisen-Eisleb **401**, 61,62.

$C_{13}H_{14}O_2$ 3,5-Diallylsalicylaldehyd (2-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd), u. Semicarbazon, Claisen-Eisleb **401**, 105.
4-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd, u. Allyläther u. Spaltg. dess., Claisen-Eisleb **401**, 108.

$C_{13}H_{14}O_3$ 3,5-Diallylsalicylsäure (2-Oxy-3,5-diallylbenzoesäure), u. Methylester, Claisen-Eisleb **401**, 77, 2-Acetylverb., 2-Allyläther u. Spaltg. dess. 78.
4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäure, u. Äthylester, Claisen-Eisleb **401**, 89, 4-Allyläther u. Spaltg. 90.

$C_{13}H_{16}O$ Diallyl-m-kresol, Claisen-Eisleb **401**, 59.

$C_{13}H_{16}O_2$ o-Allyleugenol (o,p-Diallylguajacol), Claisen-Eisleb **401**, 46, 55, p-Nitrobenzoat 48.
o,p-Diallylguajacol, u. p-Nitrobenzoat, Claisen-Eisleb **401**, 116, 118.

$C_{13}H_{17}N$ N-Äthyl-1-äthyldihydroisochinolin, u. Jodbenzylat, Wedekind-Bandau **401**, 333, Red. 334.

$C_{13}H_{19}N$ N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin, u. Pikrat, Wedekind-Bandau **401**, 334, Brombenzylate (Stereoisomerie) usw. s. d. quat. Basen.

$C_{13}H_{24}O$ 2,6-Dimethylundecadien-2,10-ol-8, u. H_2O-Abspaltg., Rupe **402**, 173.

$C_{13}H_{26}O$ 2,6-Dimethylundecen-2-ol-8, u. H_2O-Absp., Rupe **402**, 171.

13 III

$C_{13}H_8O_4N_2$ 9-Dinitrofluoren, Wieland-Reisenegger **401**, 247.

$C_{13}H_9NSe$ Phenylbenzoselenazol, Fromm-Martin **401**, 178, Tetra-bromid u. -jodid 179.

$C_{13}H_{10}O_{11}N_2$ 4,6-Dinitrophenylen-1-malonsäure-3-acetessigsäure, Triäthylester, Borsche-Bahr **402**, 108.

Digitized by Google

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ Benzenyl-1,3-dimethyluramil, Biltz-Strufe **404**, 171, 177, 179, Aufspaltg. 178.

$C_{13}H_{12}ON_2$ Symm. Diphenylharnstoff, a. Succinylobernsteinsäureester, Liebermann **404**, 286, 321.

$C_{13}H_{13}O_5N_3$ 5-Äthoxy-7-benzoyluramil, Biltz **404**, 182.
5-Methoxy-1-methyl-7-benzoyluramil, Biltz **404**, 185.

$C_{13}H_{15}O_6N_3$ 2,4-Dinitro-5-piperidophenylessigsäure, Äthylester, Borsche-Bahr **402**, 95.

$C_{13}H_{17}N_3Se$ Selenopyramidon (4-Dimethylaminoselenopyrin, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-2,5-selenopyrazolon), Michaelis-Langenkamp **404**, 33, Chlorhydrat, Dichlorid, Dibromid 34, Mono- u. Dijodid, Jodmethylat 35, Jodäthylat 36.

$C_{13}H_{18}ON_2$ Eserolin, Konstit., Straus **401**, 357, Darst. 361, Pikrat 362, Benzoat, Jodmethylat 363, Pikrat d. quat. Methylbase 366, Bildg. durch Dest. v. Physostigmin 352, 366, quat. Ammonbase u. Abbau 352, 368.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_8O_8$ 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure, Dianhydrid, Freund-Fleischer **402**, 74, Kond. m. Malonester 79.

$C_{14}H_{10}O$ Diphenylketen, Bldg. v. δ-Lactonen mit α,β-unges. Ketonen, Staudinger-Endle **401**, 263ff.

$C_{14}H_{14}Se$ Benzylselenid, Fromm-Martin **401**, 183, 185, Dibromid, Dijodid 186, Einw. v. HNO_3 187.

$C_{14}H_{14}Se_2$ Benzyldiselenid, Fromm-Martin **401**, 183, Tetrabromid u. -jodid 184.

$C_{14}H_{21}N$ N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin, u. Pikrat, Wedekind-Bandau **401**, 343, Brombenzylate usw. (Stereoisomerie) s. d. quat. Basen.
N-Propyl-1-äthyltetrahydroisochinolin, u. Pikrat, Jodallylat, Wedekind-Bandau **401**, 346.

14III

$C_{14}H_{10}O_4N_4$ N-Phenyl-4-nitropseudoazimidobenzol-3-essigsäure, Äthylester, Borsche-Bahr **402**, 97.

$C_{14}H_{11}O_5N$ Anilido-p-oxyterephthalsäure, Liebermann **404**, 318, Diäthylester u. Dibenzoylverb. dess. 315, 316.

$C_{14}H_{11}O_6N_3$ 2,4-Dinitro-5-anilidophenylessigsäure, Äthylester, Borsche-Bahr **402**, 97.

$C_{14}H_{12}O_3N_4$ 7-Benzoyltheophyllin, Biltz-Strufe **404**, 170, 176, Abbau durch Cl + Alkoh. 177.

$C_{14}H_{12}O_{10}N_2$ α,α'-4,6-Dinitrophenylen-1,3-diacetessigsäure, Diäthylester, Borsche-Bahr **402**, 106, Spaltgn. 107.

$C_{14}H_{13}O_4N_3$ 2,4-Dinitro-2,'4'-[u. -2',5'- u. -3',4'-]-dimethyldiphenylamin, Lesser **402**, 51.

$C_{14}H_{15}O_5N_3$ 5-Äthoxy-1-methyl-7-benzoyluramil, Biltz **404**, 18[illegible]
5-Methoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil, Biltz-Strufe **404**, 177, 178.

Digitized by Google

$C_{14}H_{16}O_3Br_2$ 5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2,2-diäthoxycumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 289.

$C_{14}H_{16}O_{10}N_6$ Bis-1,3-dimethyluramilcarbonsäure, Methyl- u. Äthylester, Biltz-Strufe **404**, 144, 167ff.

14 IV

$C_{14}H_{10}O_5NJ$ p-Jodanilido-p-oxyterephthalsäure, u. Ba-Salz, Liebermann **404**, 319, Diäthylester 317.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{18}O$ o,o,p-Triallylphenol, u. Phenylcarbaminat, Claisen-Eisleb **401**, 79, 80, 91, 108.

$C_{15}H_{23}N$ N-Propyl-1-propyltetrahydroisochinolin, Wedekind-Bandau **401**, 347, Jodbenzylat usw. s. d. quat. Basen.

15 III

$C_{15}H_{11}O_8N_3$ 2,4-Dinitro-5-phenylamido-phenylmalonsäure, Diäthylester, Borsche-Bahr **402**, 93.

$C_{15}H_{12}O_3N_4$ N-Phenyl-3-acetonyl-4-nitropseudoazimidobenzol, Phenylhydrazon, Borsche-Bahr **402**, 99.

$C_{15}H_{13}O_2N$ α-Phenyl-β-(3-aminophenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-3-aminozimtsäure), Mayer-Balle **403**, 202.

$C_{15}H_{14}ON_2$ o-Allyl-oxyazobenzol, u. Benzoylverb., Claisen-Eisleb **401**, 42, 43.

$C_{15}H_{17}O_5N_3$ 5-Äthoxy-1,3-dimethyl-7-benzoyluramil, Biltz-Strufe **404**, 177, 178.

$C_{15}H_{21}O_2N_3$ Physostigmin, Konstit., Straus **401**, 350ff., Reaktionen 359, Au- u. Pt-Salz, Spaltg. m. Alkali 361, Zerf. dch. Destill. 352, 366.

$C_{15}H_{25}ON$ N-Diäthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumbase: Jodid, Wedekind-Bandau **401**, 349.

15 IV

$C_{15}H_{11}ONBr_2$ 5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylencumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 316.

$C_{15}H_{12}ONBr_3$ α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-anilidopropen, u. Diacetylverb., Fries-Gross-Wicke **402**, 312.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}$ Pyren, Synthese, Freund-Fleischer **402**, 77ff.

$C_{16}H_{22}$ 2,6-Dimethyloctadien-2,7-benzol-8, opt. Verh., Rupe **402**, 157, 179.
Cyclischer Kohlenwasserstoff aus 2,6-Dimethylocten-2-ol-8-benzol-8, Rupe **402**, 158, 182.

$C_{16}H_{28}$ 2,6-Dimethyloctadien-2,8-(2,7-)cyclohexan-8, opt. Verh., Rupe **402**, 155, 176, Konstit. 177.

Digitized by Google

16 II

$C_{16}H_{12}O_2$ 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure, Mayer-Balle **403**, 199, 201.
5- — -10- —, Mayer-Balle **403**, 182ff., 191.
7- — -9- —, u. Oxyd., Mayer-Balle **403**, 195, 200.
7- — -10- —, Mayer-Balle **403**, 185ff., 191, Oxyd. 188.

$C_{16}H_{12}O_7$ Cyanidin (a. Kornblumen-Farbst.), Willstätter-Everest **401**, 199, Chlorid 227, Isomerisation 230, Abs.-Spektr. 232.

$C_{16}H_{14}O_2$ Körper aus 5-Methylphenanthren-10-carbonsäure, Mayer-Balle **403**, 183.

$C_{16}H_{14}O_3$ α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure, Mayer-Balle **403**, 198.

$C_{16}H_{18}Se_2$ Dibenzylselenoäthan, Fromm-Martin **401**, 186.

$C_{16}H_{24}O$ 2,6-Dimethylocten-2-ol-8-benzol-8, u. H_2O-Absp., Rupe **402**, 179.

$C_{16}H_{30}O$ 2,6-Dimethylocten-2-ol-8-cyclohexan-8, u. H_2O-Absp., Rupe **402**, 175.

16 III

$C_{16}H_{13}ON$ 2-Oxy-3-(3-methylphenyl)-chinolin, Mayer-Balle **403**, 198.

$C_{16}H_{13}O_4N$ α-(3-Methylphenyl)-β-(2-nitrophenyl)-acrylsäure (α-3-Methylphenyl-2-nitrozimtsäure), Mayer-Balle **403**, 195, Methylester 196, Red. 197.
α-(2-Nitro-5-methylphenyl)-β-phenylacrylsäure (α-2-Nitro-5-methylphenylzimtsäure), Mayer-Balle **403**, 193, Red. 194.
α-(2-Nitrophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure (α-2-Nitrophenyl-3-methylzimtsäure), Mayer-Balle **403**, 189, 190.
α-Phenyl-β-(2-nitro-3-methylphenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-2-nitro-3-methylzimtsäure), Mayer-Balle **403**, 180, Red. 181.
α- — -β-(2- — -5- —)- —, Mayer-Balle **403**, 183.

$C_{16}H_{13}O_9N_3$ 2,4-Dinitro-5-p-methoxyphenylamido-phenylmalonsäure, Diäthylester, Borsche-Bahr **402**, 94.

$C_{16}H_{14}O_2Br_4$ Chinhydron a. Bromanil u. Durol, Pfeiffer **404**, 18.

$C_{16}H_{15}O_2N$ γ-(2-Amino-5-methylphenyl)-β-phenylacrylsäure (α-2-Amino-5-methylphenylzimtsäure), Mayer-Balle **403**, 194, Ringschluß 195.
α-(2-Aminophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure (α-2-Aminophenyl-3-methylzimtsäure), u. Ringschluß, Mayer-Balle **403**, 190.
α-(3-Methylphenyl-β-(2-aminophenyl)-acrylsäure (α-3-Methylphenyl-2-aminozimtsäure), Mayer-Balle **403**, 197, Carbostyrilderiv. u. Phenanthrenbildg. 198.
α-Phenyl-β-(2-amino-3-methylphenyl)-acrylsäure (α-Phenyl-2-amino-3-methylzimtsäure), Mayer-Balle **403**, 181, Ringschluß 182.
α- — -β-(2- — -5- —)- —, Mayer-Balle **403**, 184.

Digitized by Google

$C_{16}H_{18}O_4N_6$ Dinitrodiphenyldiäthyltetrazen, Wieland-Reisenegger **401**, 250.

$C_{16}H_{25}ON$ N-Äthyl-allyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumbase: stereoisom. Jodide, Wedekind-Bandau **401**, 342.

16 IV

$C_{16}H_{11}ONBr_4$ 5,7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-anilido-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 304.

$C_{16}H_{13}ONBr_2$ 5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylen-6-methylcumaran, Fries-Groß-Wicke **402**, 297.

$C_{16}H_{14}ONBr_3$ α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-anilidopropen, u. Diacetylverb., Fries-Groß-Wicke **402**, 292.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{24}$ 2,6-Dimethylnonadien-2,8-benzol-9, opt. Verh., Rupe **402**, 160, 184.

17 II

$C_{17}H_{14}O$ Dibenzalaceton, Farbe, Stobbe **404**, 46.

$C_{17}H_{14}O_2$ Körper aus 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure, Mayer-Balle **403**, 187.

$C_{17}H_{16}O_2$ 1,8-Naphthdiäthylindandion, Konstit., Aufspaltg., Freund-Fleischer **402**, 53, 61.

$C_{17}H_{18}O_3$ Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure (früher α-Naphthoyldiäthylessigsäure), Konstit., Freund-Fleischer **402**, 55, (Enol-)Lacton, Oxyd. 65.
—-1-—-8-—, Freund-Fleischer **402**, 53, 61, Methylester, (Enol-)Lacton 56, 63, Oxyd. 64.
—-2-—-3-— (früher β-Naphthoyldiäthylessigsäure), Konstit., Freund-Fleischer **402**, 54, (Enol-)Lacton 56, 66, Einw. v. Phenylhydrazin 67, Oxyd. 67, 68.

$C_{17}H_{26}O$ 2,6-Dimethylnonen-2-ol-8-benzol-9, u. H_2O-Absp., Rupe **402**, 182.

17 III

$C_{17}H_{12}O_6N_4$ 1-Methyl-2,4,6-trinitrophenyl-4-naphthylamin, Lesser **402**, 20.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$ p-Nitrobenzol-4-azo-2-methyl-1-naphthol, Lesser **402**, 45.

$C_{17}H_{13}O_4N_3$ 1-Methyl-2,4-dinitrophenyl-4-naphthylamin, Lesser **402**, 20.

$C_{17}H_{27}ON$ N-Äthyl-allyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbase, stereoisom. Jodide, Wedekind-Bandau **401**, 344.
N-Propyl-allyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumbase, Jodid, Wedekind-Bandau **401**, 346.

Digitized by Google

17 IV

$C_{17}H_{14}ON_2Se$ 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon, Michaelis-Langenkamp **404**, 22, 24, Hg- u. HgCl-Verb., Benzoylverb. 26, Methylester 27, Äthyl- u. Benzylester, Selenglykolsäure 28, Diselenid 29, Selenosäure 30.

$C_{17}H_{14}O_4N_2Se$ 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-selenosäure, Michaelis-Langenkamp **404**, 30.

$C_{17}H_{15}O_3N_3S$ p-Benzolsulfosäure-3-azo-4-amino-1-methylnaphthalin, Lesser **402**, 26, Red. 27.
p- — -4- — -1- — -2- —, Lesser **402**, 40.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{26}$ 2,6-Dimethyldecadien-2,8-benzol-10, opt. Verh., Rupe **402**, 162, 186.

18 II

$C_{18}H_{20}O_2$ Dimolek. o-Oxyisopropenylbenzol, Fries-Groß-Wicke **402**, 306, Acetylverb., Methyläther, Bromierung 308.

$C_{18}H_{28}O$ 2,6-Dimethyldecen-2-ol-8-benzol-10, u. H_2O-Absp., Rupe **402**, 185.

$C_{18}H_{32}O_2$ Stearolsäure, Einw. v. $AsCl_3$, Fischer **403**, 116.

18 III

$C_{18}H_{11}O_4N$ 2′-Oxy-1,2-naphthacridon-3′-carbonsäure, u. Ba-Salz, Liebermann **404**, 319.

$C_{18}H_{13}O_5N$ β-Naphthylamino-β-oxyterephthalsäure, Liebermann **404**, 319, Monoäthylester u. Ba-Salz 320, Diäthylester 317.

$C_{18}H_{16}OCl_2$ Anhydrid des γ-Chlor-α-phenylallylalkohols, Straus-Berkow **401**, 137.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Cinnamoylstyrylharnstoff, Weerman **401**, 5.

$C_{18}H_{16}O_2Br_4$ Tetrabromderiv. d. dimolek. o-Oxyisopropenylbenzols, u. Acetylverb., Fries-Groß-Wicke **402**, 308.

$C_{18}H_{18}ON_2$ o,o-Diallyl-oxyazobenzol, Claisen-Eisleb **401**, 105.

$C_{18}H_{18}O_4S_2$ α-Disulfid-β-phenylpropionsäure, Biilmann-Madsen **402**, 340.

$C_{18}H_{29}ON$ N-Propyl-allyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbase; stereoisom. Jodide, Wedekind-Bandau **401**, 348.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{15}$ Triphenylmethyl, Einw. v. Xylol, Wieland-Müller **401**, 236ff., Hydrierg. d. — u. d. Peroxyds 240.

19 II

$C_{19}H_{18}O_2$ 5,6-Acenaphthdiäthylindandion, Konstit., Freund-Fleischer **402**, 58, Darst. 71, Nitrierg. 72.
β-(Iso-) —, Konstit., Freund-Fleischer **402**, 60, Darst. 71, Aufspaltg. 74.

Digitized by Google

$C_{19}H_{18}O_3$ Dianisalaceton, Farbe, Stobbe **404**, 46.

$C_{19}H_{20}O_3$ Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure, (Enol-) Lacton, Freund-Fleischer **402**, 58, 72, Oxyd. d. Lactons u. d. Säure 73, 74.
Iso- — - — - —, Freund-Fleischer **402**, 60, 74, (Enol-)Lacton 75.

19 III

$C_{19}H_{13}O_2N$ 2-Methyl-1-naphthylphthalimid, Lesser **402**, 39.
4- — -1- —, Lesser **402**, 21.

$C_{19}H_{13}O_4N_3$ Methylbenzoylbenzenyluramil, Biltz **404**, 184.

$C_{19}H_{17}O_4N$ Nitro-5,6-acenaphthdiäthylindandion, Freund-Fleischer **402**, 72.

$C_{19}H_{23}O_2N$ β-Phenyl-α-diäthyl-β-anilidopropionsäure, u. δ-Lactam, Staudinger-Maier **401**, 298.

19 IV

$C_{19}H_{12}O_2NCl$ 4-Chlor-2-methyl-1-naphthylphthalimid, Lesser **402**, 36.

$C_{19}H_{16}O_3N_2Se$ 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenglykolsäurepyrazolon, Michaelis-Langenkamp **404**, 28.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{30}$ Kohlenwasserstoff a. α-Dieucarvelon, Wallach **403**, 104.

$C_{20}H_{32}$ Dicinen, aus Cineol, Knoevenagel **402**, 142.

$C_{20}H_{34}$ Kohlenwasserstoff aus Tetrahydro-α-dicarvelon, Wallach **403**, 99, 100.

20 II

$C_{20}H_{16}O_2$ α,δ-Dibenzal-β,γ-dimethylcrotonlacton, Pauly-Gilmour-Will **403**, 164.

$C_{20}H_{20}O_2$ Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5, u. Oxim, Acetat, Knoevenagel **402**, 129, 131, Phenylhydrazon, Tribromverb. (u. Acetat) 132.

$C_{20}H_{30}O_2$ α-Dicarvelon, Red. mit Pd-H_2, Wallach **403**, 97. Konstit. 99.
β- —, Einw. v. Pd-H_2, Wallach **403**, 101.
γ- —, Red. m. Pd-H_2, Oxim, Konstit., Wallach **403**, 101.
α-Dieucarvelon, Darst., Wallach **403**, 102, Oxim, Glykol 103, Konstit. 105.
β- —, Wallach **403**, 104, Konstit. 105.
γ- —, Red. m. Pd-H_2, Wallach **403**, 104, Konstit. Tetrabromid 105.

$C_{20}H_{34}O_2$ Glykol aus α-Dieucarvelon, Wallach **403**, 103, H_2O-Abspaltg. 104.
Tetrahydro-α-dicarvelon, Konstit., Wallach **403**, 97, 101, Oxim, Glykol 99.
Tetrahydro-γ-dieucarvelon, Wallach **403**, 104.

$C_{20}H_{38}O_2$ Glykol aus Tetrahydro-α-dicarvelon, u. H_2O-Absp., Wallach **403**, 99.

Digitized by Google

20 III

$C_{20}H_{14}O_2N_2$ Benzamidophenylbenzoxazol, Fromm-Martin **401**, 182.

$C_{20}H_{14}O_6N_4$ p-Di-nitrosoanilido-terephthalsäure, Liebermann **404**, 309.

$C_{20}H_{16}O_4N_2$ p-Dianilidoterephthalsäure, Liebermann **404**, 308, Salze, Dibenzoylverb., Dinitrosoverb. 309, Monoäthylester u. Ba-Salz 314, Diäthylester (Dibenzoylverb. 302) u. Einw. v. C_6H_5MgBr 300, 302.

$C_{20}H_{16}O_5N_2$ Oxy-p-dianilidoterephthalsäure, u. Ba-Salz, Liebermann **404**, 310.

$C_{20}H_{18}O_4N_2$ p-Dianilido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester (u. Dibenzoylverb. dess.), Liebermann **404**, 295, Dimethylester 299.

$C_{20}H_{18}O_4N_4$ p-Di-2-aminophenylamino-terephthalsäure, Liebermann **404**, 312, Diäthylester 305.

$C_{20}H_{20}O_4N_4$ p-Di-2-aminophenylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 298.

$C_{20}H_{27}ON$ N-Äthyl-benzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumbase: stereoisom. Bromide, Wedekind-Bandau **401**, 335, do. d-Camphersulfonate 336, d-Bromcampersulf. 337, Jodide 340, Chloride, Pt-Salze 342.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}ON_2$ 2-Oxy-1,1'-azo-2'-methylnaphthalin, Lesser **402**, 41.

$C_{21}H_{22}OSe$ Tribenzylselenoniumbase, Nitrat, Fromm-Martin **401**, 187, Chlorid 188.

$C_{21}H_{27}O_2N$ Diäthylketen-Chinolin, Staudinger-Maier **401**, 299.

$C_{21}H_{29}ON$ N-Äthyl-benzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbase: stereoisom. Bromide, Wedekind-Bandau **401**, 343, Jodide 344.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}O_2$ 2,2'-Dimethyl-1,1'-dinaphthon, Lesser **402**, 47.

$C_{22}H_{16}N_2$ 1,1-Dimethyl-3,4-3',4'-naphthazin, Lesser **402**, 29.

$C_{22}H_{18}O_2$ 2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphthol(-1,1') oder 2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphtho-1,1'-hydrochinon, Lesser **402**, 45, Acetylverb., Oxyd. 47.

$C_{22}H_{40}O_2$ Behenolsäure, Einw. v. $AsCl_3$, Fischer **403**, 106, 109.

22 III

$C_{22}H_{20}O_4N_2$ Di-o(u. -p)-toluidoterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 303.

$C_{22}H_{20}O_6N_2$ p-Di-o(u. -p)-anisidoterephthalsäure, Liebermann **404**, 311, Diäthylester 305.

$C_{22}H_{22}O_4N_2$ p-Di-o(u. -p)-toluido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 296.

$C_{22}H_{22}O_4N_4$ p-Di-2-amino-4-methylphenylamino-terephthalsäure, Liebermann **404**, 312, Diäthylester 306.

Digitized by Google

$C_{22}H_{22}O_6N_2$ p-Di-o(u. -p)-anisido-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 298.

$C_{22}H_{22}N_4Se_2$ Bispseudoselenopyrin, Michaelis-Duntze **404**, 45. Bisselenopyrin, Michaelis-Duntze **404**, 44, Jodmethylat 45.

$C_{22}H_{24}O_4N_4$ p-Di-2-amino-4-methylphenylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester, Liebermann **404**, 299.

$C_{22}H_{31}ON$ N-Propyl-benzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbase: Jodid, Bromid, Wedekind-Bandau **401**,347.

22 IV

$C_{22}H_{40}O_3ClAs$ Chlorarsinosobehenolsäure, Fischer **403**, 107, 109, Sr-Salz 111, Rückbildg. v. Behenolsäure 112, Methylester u. Einw. v. Br 113.

$C_{22}H_{42}O_5ClAs$ Chlorbehenolarsinsäure, C-Methylester, Fischer **403**, 107, 113, Sr-Salz 115.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{22}ON_2$ Naphthalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin, Freund-Fleischer **402**, 57, 67.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{34}O$ Carbinol a. Citronellal u. Benzylmagnesiumbromid, Rupe **402**, 161, 184.

24 III

$C_{24}H_{12}O_8N_2$ 1,3-Di-α-cumarino-4,6-dinitrobenzol, Borsche-Bahr **402**, 102.

$C_{24}H_{18}O_4N_6$ Dinitrotetraphenyltetrazen, Wieland-Reisenegger **401**, 248.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{15}O_5N_3$ 1,3-Dibenzoylbenzenyluramil, Biltz **404**, 181.

25 IV

$C_{25}H_{40}O_2NJ$ N-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester, stereoisom. Formen, Wedekind-Bandau **404**, 322, 327ff., Umw. in Betaine 331.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{24}O_2$ Diäthoxydinaphthostilben, Verb. m. Chloranil, Pfeiffer **404**, 4, 19, m. Bromanil 20.

26 III

$C_{26}H_{28}O_2Cl_4$ Chinhydron a. Chloranil u. Durol, Pfeiffer **404**, 17.

26 IV

$C_{26}H_{42}O_2NJ$ N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester, stereoisom. Formen, Wedekind-Bandau **404**, 332.

Digitized by Google

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{24}$ Xylyltriphenylmethane, Wieland-Müller **401**, 236.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{32}O_{17}$ Cyanin (Kornblumen-Farbst.), Beschreibg., Willstätter-Everest **401**, 193, Isolierg. 197, 209, colorim. Bestimm. 214, Alkali-Salz 217, Chlorid (u. Anal.) 220ff., Hydrolyse (Cyanidin) 226, Abs.-Spektr. 231.

28 III

$C_{28}H_{20}O_4N_2$ p-Di-α-(u. -β)-naphthylaminoterephthalsäure, u. β-Na-Salz, Liebermann **404**, 311, Diäthylester 303, 304, β-Benzoylverb. 305.

$C_{28}H_{22}O_4N_2$ p-Di-α(u. -β)-naphthylamino-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephthalsäure, Diäthylester (u. β-Dibenzoylverb.), Liebermann **404**, 297.

$C_{28}H_{28}O_4N_2$ Tetraanisylhydrazin, Dissoz., Wieland-Müller **401**, 233.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{24}O$ Methoxytetraphenylbutadien, Staudinger-Endle **401**, 278.

$C_{29}H_{24}O_3$ α, α, β-Triphenyl-γ-benzoylbuttersäure; δ-Lacton: Konstit., Verh., Staudinger-Endle **401**, 265, 269, Darst. 271, Monobromverb. 276, Zers. b. Erhitz, 277; Säure 272, Methylester (u. Oxim, Phenylhydr.) 274, δ-Lactam 275.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{26}O_4$ α, α-Diphenyl-β-methoxyphenyl-γ-benzoylbuttersäure, δ-Lacton: Konstit., Staudinger-Endle **401**, 265, Verh. 266ff., Darst. 278, Monobromverb. 286, Zers. b. Erhitz. 287; Säure 279, Spaltg. 281, Methylester (u. Oxim, Phenylhydr.) 282, δ-Lactam 285.

$C_{39}H_{27}N$ Dimethylaminotetraphenylbutadien, Staudinger-Endle **401**, 291.

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{28}O_2$ Diäthyldiacenaphthoylmethan, Freund-Fleischer **402**, 61, 71.

31 III

$C_{31}H_{29}O_3N$ α, α-Diphenyl-β-dimethylaminophenyl-γ-benzoylbuttersäure; δ-Lacton: Darst., Staudinger-Endle **401**, 288, Monobromverb. 290, Zers. b. Erhitz. 291; Methylester 289.

Digitized by Google

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{26}O_2N_4Se_2$ 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-diselenopyrazolon, Michaelis-Langenkamp **404**, 29, Tetrachlorid, -bromid u. -jodid 31, 32, Dioxyd 32.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{56}$ Carotin, quant. Bestimmung in Braunalgen, Willstätter-Page **404**, 248.

40 II

$C_{40}H_{54}O_6$ Fucoxanthin, aus Braunalgen, Willstätter-Page **404**, 249, 253ff., Isolierg. 258, Eig., Anal. 261, Spektrum, Verh. geg. KOH 267, Chlorhydr. 269, Tetrajodid 270.

$C_{40}H_{56}O_2$ Xanthophyll, quant. Bestimmg. in Braunalgen, Willstätter-Page **404**, 248, Trennung v. Fucoxanthin 249, 258.

40 III

$C_{40}H_{54}O_6J_4$ Tetrajodid des Fucoxanthins, Willstätter-Page **404**, 270.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{36}O_2N_2$ 2,5-Dianilidotetraphenyl-p-xylylenglykol, Liebermann **404**, 302.

C_{58}-Gruppe.

$C_{58}H_{48}O_6Cl_4$ Chinhydron a. Chloranil u. Diäthoxydinaphthostilben, Pfeiffer **404**, 19.

$C_{58}H_{48}O_6Br_4$ Chinhydron a. Bromanil u. Diäthoxydinaphthostilben, Pfeiffer **404**, 20.

Autorenregister.

A.

Autin (Emil) u. Fromm, vgl. b. Fromm u. Autin.

Auwers (K. v.) u. Lange (E.), Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über hydroaromatische Alkohole und Ketone mit einer *gem.*-Dimethylgruppe **401**, 303.

B.

Bahr (H.) u. Borsche, vgl. b. Borsche u. Bahr.

Balle (Gerhard) u. Mayer, vgl. b. Mayer u. Balle.

Bandau (K.) u. Wedekind, vgl. b. Wedekind u. Bandau.

Bauermeister (Martin) u. Stein-

Digitized by Google

kopf, vgl. b. Steinkopf und Bauermeister.

Berkow (Abraham) u. Straus, vgl. b. Straus u. Berkow.

Biilmann (Einar) u. Madsen (E. Höst), Studien über organische Thiosäuren V. Über die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brommalonsäuren **402**, 331.

Biltz (Heinrich) u. Strufe (K.), 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol **404**, 131.

— u. —, Abbau des Theophyllins **404**, 137.

— u. —, 7-Acyltheophylline und ihr Abbau **404**, 170.

—, Benzenyluramil und Methylbenzenyluramil. [Bearbeitet von Hrn. Dr. Strufe (K.) u. Hrn. Dr. Kartte (J.)] **404**, 180.

—, Die Salzbildung der Barbitursäure und ihrer Derivate **404**, 186.

—, Uramilcarbonsäureester und 1-Methyluramilcarbonsäureester. [Nach Versuchen von Hrn. Dr. Kartte (J.) u. Strufe (K.)] **404**, 199.

— u. Reinkober (Kurt), Trichlormercuriacetaldehyd **404**, 219.

Borsche (W.) u. Bahr (H.), Über Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol u. ihre Deutung: ein experimenteller Beweis für die Kekulésche Benzolformel **402**, 81.

Brauns (Fritz), Fischer und Rohde, vgl. bei Fischer, Rohde u. Brauns.

C.

Claisen (L.) u. Eisleb (O.), Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole **401**, 21.

— u. —, Berichtigung dazu **401**, 376.

Curtius (Theodor) u. Franzen (Hartwig), Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. [Zweite Mitteilung.] Über die flüchtigen Bestandteile der Hainbuchenblätter **404**, 93.

D.

Duntze (Ernst) u. Michaelis, vgl. b. Michaelis u. Duntze.

E.

Eisleb (O.) u. Claisen, vgl. b. Claisen u. Eisleb.

Endle (R.) u. Staudinger, vgl. b. Staudinger u. Endle.

Everest (Arthur E.) und Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Everest.

F.

Fischer (Emil), Rohde (Alice), Brauns (Fritz), Verwandlungen des Äthylisopropylcyanessigesters und der Äthylisopropylmalonaminsäure **402**, 364.

—, Über eine neue Klasse von aliphatisch. Arsenverbindungen **403**, 106.

Fleischer (Karl) u. Freund, vgl. b. Freund u. Fleischer.

Franzen (Hartwig) u. Curtius, vgl. b. Curtius u. Franzen.

Freund (Martin) u. Fleischer (Karl), Synthese höherer Indandione. [Dritte Abhandlung.] **402**, 51.

— u. —, Über eine synthetische Bildungsweise des Pyrens **402**, 77.

Fries (K.), Groß-Selbeck (W.) u. Wicke (O.), Über o-Pseudobromide des Thymols und des o-Isopropylphenols und ihre Umwandlung in Cumaranderivate. [Zweite Mitteilung.] **402**, 261.

—, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin. [Zweite Mitteilung.] **404**, 50.

— u. Lindemann (H.), Untersuchungen in der Reihe des Cumarins **404**, 53.

— u. Roth (E.), Untersuchungen in der Reihe des Indazols **404**, 81.

Digitized by Google

Fromm (Emil) u. Martin (Karl), Versuche zur Einführung von Selen in organische Verbindungen **401**, 177.
— u. Autin (Emil), Bestandteile des Weihrauchöls **401**, 253.

G.

Gilmour (R.), Pauly u. Will, vgl. b. Pauly, Gilmour u. Will.
Groß-Selbeck (W.), Fries u. Wicke, vgl. b. Fries, Groß-Selbeck u. Wicke.

K.

Kirchhoff (Georg) u. Steinkopf, vgl. b. Steinkopf u. Kirchhoff.
Knoevenagel (E.), Zur Kenntnis der Acetylierung organischer Verbindungen **402**, 111.

L.

Lange (E.) u. v. Auwers, vgl. b. v. Auwers u. Lange.
Langenkamp (Paul) u. Michaelis, vgl. b. Michaelis und Langenkamp.
Lesser (Rudolf), Über die Methylnaphthaline **402**, 1.
Liebermann (Hans), Über Ester der Succinylobernsteinsäure u. ihre Reaktionen gegen Ammoniak und primäre Amine **404**, 272.
Lindemann (H.) u. Fries, vgl. b. Fries u. Lindemann.
Lipp (P.), Über Nitrocamphen II. Neue Übergänge zwischen Camphen- u. Camphanreihe **402**, 343.
Lützkendorf (Georg) u. Steinkopf, vgl. b. Steinkopf u. Lützkendorf.

M.

Madsen (E Höst) u. Biilmann, vgl. b. Biilmann u. Madsen.
Maier (J.) u. Staudinger, vgl. b. Staudinger u. Maier.
Martin (Karl) u. Fromm, vgl. b. Fromm u. Martin.
Mayer (Fritz) u. Balle (Gerhard), Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese **403**, 167.
Michaelis (A.) u. Langenkamp (Paul), Über ein Selenopyrazolon und über das Selenopyramidon **404**, 21.
— u. Duntze (Ernst), Über das Pseudo- und Bisselenopyrin **404**, 36.
Müller (Carl) u. Wieland, vgl. b. Wieland u. Müller.

N.

Nef (U. J.), Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe **403**, 204.

O.

Ott (Erwin), Über die Ketonspaltung bei β-Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene **401**, 159.

P.

Page (Harold J.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Page.
Pauly (H.), Gilmour (R.) u. Will (G.), Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau. I. **403**, 119.
Pfeiffer (P.), Zur Konstitution der Chinhydrone **404**, 1.

R.

Reinkober (Kurt) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Reinkober.
Reisenegger (Curt) u. Wieland, vgl. b. Wieland u. Reisenegger.
Rohde (Alice), Fischer und Brauns, vgl. b. Fischer, Rohde u. Brauns.
Roth (E.) u. Fries, vgl. b. Fries u. Roth.

Digitized by Google

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen [VII. Abhandlung] **402**, 149.

S.

Schönburg (Curt) u. Stobbe, vgl. b. Stobbe u. Schönburg.

Staudinger (H.) u. Endle (R.), Über die Bildung von δ-Lactonen aus Diphenylketen **401**, 263.

— u. Maier (J.), Versuche mit Diäthylketen **401**, 292.

Steinkopf (Wilhelm), Studien in der Thiophenreihe **403**, 1.

— u. Kirchhoff (Georg), Die Darstellung von Thiophen aus Acetylen **403**, 1.

—, Überführung homologer Butadiene in homologe Thiophene **403**, 11.

—, Über 2-Thiophenin **403**, 17.

— u. Lützkendorf, Über Pyridino-2,3-thiophen **403**, 45.

— u. Bauermeister (Martin), Über Quecksilberchloridthiophene **403**, 50.

Stobbe (Hans) u. Schönburg (Curt), Beweise für die chemische Isomerie der Allo- und Isozimtsäuren **402**, 187.

—, Die Farbe des Dianisalacetons und des Dibenzalacetons **404**, 46.

Straus (Fritz) u. Berkow (Abraham), Über Zimtaldehyd und Phenylvinylketon. [2. Mitteil. über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen] **401**, 121.

—, Zur Kenntnis des Physostigmins I **401**, 350.

Strufe (Karl) u. Biltz, vgl. b. Biltz u. Strufe.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CXVI.] **403**, 73.

Wedekind (E.) u. Landau (K.), Stereoisomerie bei inaktiven Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff **401**, 326.

— u. —, Stereoisomerie von Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen **404**, 322.

Weerman (R. A.), Einwirkung v. Natriumhypochlorit auf Amide ungesättigter Säuren **401**, 1.

Wicke (O.), Fries u. Groß-Selbeck, vgl. b. Fries, Groß-Selbeck u. Wicke.

Wieland (Heinrich) u. Müller (Carl), Einige Beiträge zur Kenntnis organischer Radikale. XVIII. Über ditertäre Hydrazine **401**, 233.

— u. Reisenegger (Curt), Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf aliphatische Diazoverbindungen und auf Tetrazene **401**, 244.

Will (G.), Pauly u. Gilmour, vgl. b. Pauly, Gilmour u. Will.

Willstätter (Richard), Untersuchungen über die Anthocyane. I. — u. Everest (Arthur E.), Über den Farbstoff der Kornblume **401**, 189.

—, Untersuchungen über Chlorophyll. XXIV. — u. Page (Harold J.), Über die Pigmente der Braunalgen **404**, 237.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google